

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA

LAÍS GALVÃO CAETANO

"COMPÓSITOS AEROGÉIS TiO_2 – PARTÍCULAS DE CONVERSÃO
ASCENDENTE DE ENERGIA: FOTOCATÁLISE NO NIR E MICROTERMOMETRIA"

Araraquara
2022

LAÍS GALVÃO CAETANO

"COMPÓSITOS AEROGÉIS TiO_2 – PARTÍCULAS DE CONVERSÃO ASCENDENTE
DE ENERGIA: FOTOCATÁLISE NO NIR E MICROTERMOMETRIA"

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro
Co-orientador: Dr. Elias Paiva Ferreira Neto

Araraquara
2022

C128c	Caetano, Laís Galvão Compósitos aerogéis TIO₂ - partículas de conversão ascendente de energia : fotocatalise no NIR e microtermometria / Laís Galvão Caetano. -- Araraquara, 2022 176 f. : il. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara Orientador: Sidney Jose Lima Ribeiro Coorientador: Elias Paiva Ferreira Neto 1. Luminescência. 2. Metais de terras raras. 3. Dióxido de titânio. 4. Processo sol-gel. 5. Recuperação e remediação ambiental. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Compósitos aerogéis TiO_2 – partículas de conversão ascendente de energia: fotocatalise no NIR e microtermometria"

AUTORA: LAÍS GALVÃO CAETANO

ORIENTADOR: SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

COORIENTADOR: ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT (Participação Virtual)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Prof. Dr. DANILO MANZANI (Participação Virtual)
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO (Participação Virtual)
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Prof. Dr. DOUGLAS FAZA FRANCO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 19 de agosto de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Laís Galvão Caetano

Nome em citações bibliográficas: CAETANO, L. G.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rua Professor Francisco Degni, 55, Quitandinha, Araraquara – SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

Bacharelado em Química – concluído em 2014 – Universidade Federal de Viçosa campus Rio Paranaíba (UFV-CRP, Rio Paranaíba – MG).

Mestrado em Química – concluído em 2016 – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp, Araraquara – SP). Título da dissertação: “ Propriedades ópticas de membranas à base de polímeros naturais e nanopartículas de carbono”. Orientador: Sidney Jose Lima Ribeiro.

BOLSAS

Bolsa de Doutorado, no período de 01/03/2019 a 31/08/2021 pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Proc. 88887.342477/2019-00) com o projeto de pesquisa "Compósitos aerogéis TiO₂ – partículas de conversão ascendente de energia: fotocatalise no NIR e microtermometria", sob orientação da Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Araraquara.

Bolsa de doutorado sanduíche, no período de 01/01/2020 a 30/06/2020 pelo programa Capes-Print) (Proc. 88887.468071/2019-00) com o projeto de pesquisa "Compósitos aerogéis TiO₂ – partículas de conversão ascendente de energia: fotocatalise no NIR e microtermometria", sob orientação do Prof. Dr. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, no Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO) da Universidade de Aveiro, Portugal.

PRÊMIOS

1. Menção honrosa pelo trabalho na modalidade pôster “Eu (III)-Coordination Polymer Sub-micron Fibers: Material for Selective and Sensitive Detection for Cu²⁺ Ions via Competition between PET and ET”, 10th International Conference on Nanophotonics, Recife-PE.
2. Menção honrosa pelo trabalho na modalidade oral “Enhanced NIR-I Emission from Water Dispersible NIR-II Dye Sensitized Core/Active Shell Upconverting Nanoparticles”, 10th International Conference on Nanophotonics, Recife-PE.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. HAZRA, C.; ULLAH, S.; SERGE, Y.; CAETANO, L. G.; RIBEIRO, S. J. L. Enhanced NIR-I Emission from Water-Dispersible NIR-II Dye-sensitized Core/Active Shell Upconverting Nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 17, 4777-4785, 2018.
2. HAZRA, C.; ULLAH, S.; CAETANO, L. G.; RIBEIRO, S. J. L. Eu (III)-Coordination Polymer Sub-micron Fibers: Material for Selective and Sensitive Detection of Cu²⁺ ions via Competition between Photoinduced Electron Transfer and Energy Transfer. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 1, 153-161, 2017.

Textos em jornais de notícias/revistas

HAZRA, C.; ULLAH, S.; SERGE, YORK; CAETANO, L. G.; RIBEIRO, S. J. L. Enhanced NIR-I Emission from Broadband Water-Dispersible NIR-II Dye-Sensitized Upconversion of Near-Infrared Light. **Advances in engineering**, 12 dez. 2018.

Apresentações de Trabalho

1. CAETANO, L. G. Do casulo do bicho da seda ao desenvolvimento de uma nanoplataforma óptica. 2019. (Apresentação de palestra na 6ª Semana Acadêmica de Química – UFV).
2. CAETANO, L. G. Nanopartículas núcleo/casca ativa para conversão ascendente de energia sensibilizadas por corante NIR-II dispersas em água. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

3. CAETANO, L. G.; HAZRA, C.; ULLAH, S.; RIBEIRO, S. J. L. Water dispersible NIR-II Dye-Sensitized Core/Active Shell Upconversion Nanoparticles. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. CAETANO, L. G.; HAZRA, C.; ULLAH, S.; RIBEIRO, S. J. L. Eu (III)-Coordination Polymer Sub-micron Fibers: Material for Selective and Sensitive Detection for Cu²⁺ Ions via Competition between Photoinduced Electron Transfer (PET) and Energy Transfer (ET). 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
5. HAZRA, C.; ULLAH, S.; CAETANO, L. G.; RIBEIRO, S. J. L. Enhanced NIR-I Emission from Water Dispersible NIR-II Dye Sensitized Core/Active Shell Upconverting Nanoparticles. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. CAETANO, L. G., CAVICCHIOLI, Mauricio, SANTOS, M. V., RIBEIRO, S. J. L. Optical properties of silk fibroin films and fluorescent carbon nanoparticles, 2016. (XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7 th Brazilian Meeting on Rare Earths. Apresentação na forma de pôster).
7. CAETANO, L. G., CAVICCHIOLI, Mauricio, SANTOS, M. V., RIBEIRO, S. J. L. Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles derived from mineral coal, 2015.(XIV Brazilian MRS Meeting – SBPMat 2015. Apresentação na forma de pôster).

EVENTOS CIENTÍFICOS

1. XXVII Jornadas de Jovens Pesquisadores. Nanopartículas núcleo/casca ativa para conversão ascendente de energia sensibilizadas por corante NIR-II dispersas em água. 2019. (Congresso).
2. 8 th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications. Water dispersible NIR-II Dye-Sensitized Core/Active Shell Upconversion Nanoparticles. 2018. (Congresso).
3. 10th International Conference on Nanophotonics. Eu (III)-Coordination Polymer Sub-micron Fibers: Material for Selective and Sensitive Detection for Cu²⁺ Ions via Competition between Photoinduced Electron Transfer (PET) and Energy Transfer (ET). 2017. (Congresso).
4. 10th International Conference on Nanophotonics. Enhanced NIR-I Emission from Water Dispersible NIR-II Dye Sensitized Core/Active Shell Upconverting Nanoparticles. 2017. (Congresso).

5. Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL 2015 (Carga horária: 8 h). Instituto de Química de Araraquara – UNESP
6. II Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL 2015 (Carga horária: 4 h). Instituto de Química de Araraquara – UNESP
7. 1st International Workshop on Nanocellulose Polymer Composites. Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR.
8. XIV Brazilian MRS Meeting – SBPMat 2015. Rio de Janeiro- RJ
9. XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7 th Brazilian Meeting on Rare Earths. São Predro- SP

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras

1. RIBEIRO, S. J. L.; CAETANO, L. G. 8 th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications. 2018. (Congresso).
2. RIBEIRO, S. J. L. ; CAETANO, LAÍS GALVÃO . XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7 th Brazilian Meeting on Rare Earths. 2016. (Congresso).

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Sidney Ribeiro, agradeço a oportunidade pela sua orientação que foram essenciais para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu co-orientador, Dr. Elias Paiva pelos incentivos, sugestões e contribuição imensurável para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores, Dr. Luís Carlos, Dra. Maria Rute Ferreira e Dr. Carlos Brites pela colaboração valiosa para os resultados da pesquisa serem concretizados durante os desafios enfrentados na pandemia.

Ao grupo de materiais fotônicos, o qual tenho muito orgulho de ter sido parte, obrigada por todos esses anos de amizade. Em especial, Chanchal Hazra, York Serge, Sajjad Ullah, Leonardo Marchiori, Rafael Romano e Denise Fray pelo trabalho em equipe, compartilhamento de conhecimentos e suporte.

Ao grupo Phantom-G, obrigada pela hospitalidade durante meu período de doutorado sanduíche, especialmente Fernando Maturi pela ajuda nos experimentos e discussões de resultados.

Ao Thiago Lodi, profa. Dra. Andréa Camargo do IFSC-USP, Amanda Pasquoto da USP São Carlos e prof. Dr. Fábio Simões da Unesp- Rio Claro pela realização das análises de BET.

As minhas amigas, Andreia Monteiro, Adriana Maneira, Camila Raiane, Juliane Resges, Juliana Paiva, Lais Roncalho, Nayara Melo, Patricia Sayuri, Chira Zus, Fernanda Oliveira, Isabella Occhipinti e Talita Souza pelos momentos especiais que guardo com muito carinho durante minha morada em Araraquara e Aveiro.

Aos professores da banca do exame de qualificação e membros da banca examinadora da defesa, pela grande contribuição de sugestões para este trabalho.

Aos professores e funcionários do IQ-UNESP pela dedicação e apoio.

Aos meus pais, por não pouparem esforços para a minha educação. Ao meu irmão pelos conselhos e incentivos. À Luna, minha melhor amiga, por me trazer tanta felicidade no meu dia a dia.

À Deus por guiar os meus caminhos e pela oportunidade de concluir este Doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

EPÍGRAFE

"Sou daqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: é também uma criança diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas."
(Marie Curie)

Resumo

Nos últimos anos, partículas com emissão por *up-conversion* têm atraído interesse para aplicações médicas, biológicas, fotônica e energia devido as suas propriedades espectroscópicas únicas, como excitação no infravermelho e emissão no UV-Visível. Neste trabalho, descreve-se uma síntese rápida, reprodutível e eficiente de micropartículas pelo método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas e estudos estruturais, morfológicos e espectroscópicos. Sob a irradiação de um laser de 980 nm, estas amostras exibiram emissão intensa no ultravioleta e azul originadas das transições eletrônicas radiativas intraconfiguracionais 4f-4f dos íons Tm^{3+} . A partir dessa emissão, foi possível o desenvolvimento de um microtermômetro luminescente secundário para determinação de temperatura na faixa de ~304-344 K. O princípio básico deste sensor é relacionado a intensidade de luminescência (LIR) de dois níveis ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) termicamente acoplados, obteve-se ~0,64% da sensibilidade térmica relativa máxima ($S_r \text{ máx}$) e 1,13-2,54 K da incerteza da temperatura. Na segunda parte do trabalho foi explorada a possibilidade de aplicar as propriedades de *up-conversion* em fotocatalise, juntamente ao TiO_2 , conhecido como fotocatalisador. A utilização conjunta, permite a coleta de luz em uma faixa maior de energia levando a um maior aproveitamento do espectro solar para fotocatalise heterogênea. Deste modo, o sistema responsivo à luz NIR, pode ativar transformações químicas. Como um material de suporte, aerogéis monolíticos produzidos pela metodologia sol-gel e secagem supercrítica em CO_2 foram utilizados para incorporação destes materiais, formando uma rede tridimensional mesoporosa com alta área de superfície para adsorção/catalise de moléculas orgânicas. Aerogéis compósitos de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$ 160 mg apresentaram melhor desempenho de atividade fotocatalítica para fotodegradação de corante Cristal Violeta, ou seja, 86,1% durante 7 h de iluminação com um laser de 980 nm. Na literatura científica, a fase cristalina anatase do TiO_2 é considerada tendo maior desempenho na fotocatalise, porém a estabilidade térmica em 800-1000°C deste material ainda é um grande desafio devido a conversão para rutilo e diminuição drástica da área de superfície, tornando sua aplicabilidade limitada. Perspectivas de rotas sintéticas para monitorar parâmetros e pós-tratamentos são buscados na fotocatalise. Este trabalho propõe uma estratégia simples a partir de aerogéis derivados de sílica e TiO_2 para controle da

fase cristalina em altas temperaturas de calcinação e estudos da sua capacidade fotocatalítica para fotodegradação de CV. Resultados demonstram que este método apresenta propriedades físico-químicas ideais para remediação ambiental, como também permite a mudança do cenário de aplicações em altas temperaturas.

Palavras-chave: Luminescência, metais de terras raras, processo sol-gel, dióxido de titânio, recuperação e remediação ambiental.

Abstract

In recent years, up-conversion emission particles have attracted interest for medical, biological, photonics and energy applications due to their unique spectroscopic properties such as infrared excitation and UV-Visible emission. In this study, a fast, reproducible and efficient synthesis of microparticles is described by co-precipitation/microwave (MW)-assisted hydrothermal method and structural, morphological and spectroscopic studies. Under 980 nm laser irradiation, these samples exhibited intense ultraviolet and blue emission originating from the 4f-4f intraconfigurational radiative electronic transitions of the Tm^{3+} ions. From this issue, it was possible to develop a secondary luminescent microthermometer for temperature determination in the range of ~304-344 K. The basic principle of this sensor is related to luminescence intensity (LIR) of thermally coupled two levels ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 0.64% of the maximum relative thermal sensitivity (Sr_{max}) and 1.13-2.54 K of the temperature uncertainty were obtained. In the second part of the study, the possibility of applying the up-conversion properties in photocatalysis was explored, together with TiO_2 , known for its photocatalytic properties. The combined usage allows the collection of light in a wider range of energy, leading to a greater use of the solar spectrum for heterogeneous photocatalysis. Thus, the system responsive to NIR light, can activate chemical transformations. As a support material, monolithic aerogels produced by the sol-gel methodology and supercritical drying in CO_2 were used to incorporate these materials, forming a three-dimensional mesoporous network with high surface area for adsorption of organic molecules, the crystal violet (CV) dye being chosen for this purpose. $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0.5)$ 160 mg composite aerogels presented better photocatalytic activity performance for CV photodegradation, in other words, 86.1% during 7 h of illumination with a 980 nm laser. In the scientific literature, TiO_2 anatase crystalline phase is considered to have better performance in photocatalysis, but the thermal stability at 800-1000°C of this material is still a great challenge due to its conversion to rutile and a drastic decrease in the surface area, making its applicability limited. Perspectives of synthetic routes to monitor parameters and post-treatments are sought in photocatalysis. This work proposes a simple strategy from silica and TiO_2 derived aerogels to control the crystalline phase at high calcination temperatures and studies of its photocatalytic capacity for CV photodegradation.

Results demonstrate that this method has ideal physicochemical properties for environmental remediation, as well as allowing for changing the scenario of high temperature applications.

Keywords: Luminescence, rare earth metals, sol-gel process, titanium dioxide, environmental recovery and remediation.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema simplificado do processo de luminescência do estado fundamental para o estado excitado e transferência de energia de um centro sensibilizador (S) para um centro ativador (A). ⁵	26
Figura 2: Representação esquemática dos estados singleto e tripleto. ⁷	26
Figura 3: Tabela periódica da posição em destaque para os elementos terras- raras.	27
Figura 4: Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s em função da distância r do núcleo do átomo. Adaptado da referência 21.	28
Figura 5: Representação do efeito de contração dos lantanídeos. O valor de “r” corresponde ao raio iônico em Ångstroms e “NC” é o número de coordenação dos elementos em vermelho. ²⁶	29
Figura 6: Níveis de energia das configurações 4f ⁿ (esquerdo, vermelho) e 4f ⁿ⁻¹ 5d ¹ (direito, preto) dos lantanídeos trivalentes.	30
Figura 7: Principais processos de up-conversion em lantanídeos: (a) absorção de estado excitado (ESA), (b) transferência de energia (ETU).	32
Figura 8: Diagrama do nível de energia do íon Tm ³⁺ . ⁴⁷	36
Figura 9: Comparação esquemática de abordagens de detecção de temperatura. Adaptado da referência 64.	39
Figura 10: Esquema do processo Sol-gel e os possíveis produtos obtidos nas diferentes condições de síntese empregadas. Adaptada de [67].	42
Figura 11: Estabilização de dispersões de nanopartículas: Força de van de Waals (a) nanopartículas com carga positiva ou negativa (b) formação de camada dupla eletrostática (c) repulsão eletrostática para atingir estabilidade coloidal. ⁶⁸	43
Figura 12: As reações de hidrólise e condensação para o processo sol-gel in situ. Adaptada de [73].	44
Figura 13: Influência do pH nas taxas relativas de hidrólise e condensação de Si(OR) ₄ . ⁶⁹	46
Figura 14: Mudança na estrutura inorgânica de um sol para gel a partir de uma hidrólise catalisada por ácido ou base. ⁶⁷	47
Figura 15: Mecanismos sugeridos para hidrólise e condensação de alcóxidos de silício usando catalisadores ácidos e básicos. ⁷²	48
Figura 16: Imagem representativa de um aerogel monolítico e da sua estrutura interna tridimensional. Adaptada das referências [67] e [81].	49
Figura 17: Possíveis vias de pressão-temperatura para eliminar o fluido dos poros: a) secagem a vácuo b) secagem em estufa; c) liofilização e d) secagem supercrítica. ⁷⁹	51
Figura 18: Ilustração esquemática dos processos fotocatalíticos baseados em semicondutores. ⁹¹	55
Figura 19: Posição da band gap para diferentes semicondutores. ⁹⁴	56
Figura 20: Espectro padrão de irradiação solar (AM 1.5G), juntamente a posição de band gap do TiO ₂ e Fe ₂ O ₃ e as principais bandas de absorção dos íons terras-raras Er ³⁺ , Yb ³⁺ e Tm ³⁺ . ⁹⁶	58
Figura 21: Esquema da fotocatalise baseada em NIR do sistema aerogel TiO ₂ /UCPs.	59
Figura 22: Estruturas cristalinas de TiO ₂ : a) rutilo, b) anatase e c) brookita. ¹⁰⁵	60
Figura 23: Diagrama esquemático da estrutura eletrônica do TiO ₂ . ¹¹⁰	62
Figura 24: Fórmula estrutural do corante cristal violeta. ¹²⁵	66
Figura 25: Esquema representativo da medida de up-conversion.	72
Figura 26: Fotografia do sistema para realização das medidas de up-conversion.	72

Figura 27: Fotografia do sistema para realização das medidas de microtermometria óptica.	74
Figura 28: Fotografia do termopar em contato com a placa de Cu.	75
Figura 29: Imagens de MEV das UCPs NaYbF ₄ :Tm(0,5) em a), b) e c); NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5) em d) e e); NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) em f), g) e h).	77
Figura 30: Difratogramas de raios X de pó das UCPs β-NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5), β-NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5) e β-NaYbF ₄ :Tm(0,5).	78
Figura 31: Espectro de transmissão do filtro FGS550 da Thorlabs.	79
Figura 32: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Tm(0,5).	80
Figura 33: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	81
Figura 34: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	81
Figura 35: Imagem da emissão de up-conversion das partículas excitadas por um laser de 980 nm. Adaptada da referência 127.	82
Figura 36: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	83
Figura 37: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	83
Figura 38: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	84
Figura 39: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de NaYbF ₄ :Tm(0,5).	85
Figura 40: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5).	85
Figura 41: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	86
Figura 42: Diagrama de níveis de energia dos íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺ , indicando os caminhos de absorção, transferência e emissão de energia. ⁴¹	87
Figura 43: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra NaYbF ₄ :Tm(0,5).	88
Figura 44: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5).	89
Figura 45: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	89
Figura 46: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Tm(0,5).	91
Figura 47: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	91
Figura 48: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	92
Figura 49: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas ¹ D ₂ → ³ F ₄ e ¹ G ₄ → ³ H ₆ de NaYbF ₄ :Tm(0,5).	92
Figura 50: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas ¹ D ₂ → ³ F ₄ e ¹ G ₄ → ³ H ₆ de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	93
Figura 51: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas ¹ D ₂ → ³ F ₄ e ¹ G ₄ → ³ H ₆ de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	93
Figura 52: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	94
Figura 53: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	94

Figura 54: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.....	95
Figura 55: Curva de calibração ($r^2 > 0,987$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF ₄ :Tm(0,5).	96
Figura 56: Curva de calibração ($r^2 > 0,981$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	96
Figura 57: Curva de calibração ($r^2 > 0,987$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	97
Figura 58: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 304 à 333,2 K para NaYbF ₄ :Tm(0,5).	98
Figura 59: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 303,5 à 343,9 K para NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	99
Figura 60: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 308,2 à 343,9 K para NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	99
Figura 61: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 304 à 333,2 K para NaYbF ₄ :Tm(0,5).	100
Figura 62: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 303,5 à 343,9 K para NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5).	101
Figura 63: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 308,2 à 343,9 K para NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5).	101
Figura 64: Reações de hidrólise e condensação no processo sol-gel e reações envolvidas na ação do epóxido. ⁸⁴	103
Figura 65: Diagrama esquemático para preparação de aerogéis de TiO ₂ dopados com UCPs NaYbF ₄ :Tm ³⁺	106
Figura 66: Experimento conduzido para estudar a fotodegradação do corante CV sob irradiação de um laser de 980 nm e agitação constante.	107
Figura 67: Imagens de MEV das UCPs aerogel TiO ₂ /NaYbF ₄ :Tm(0,5) com tratamento térmico em a) e b); NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5) em c) e d) sem tratamento térmico; com tratamento térmico em e) e f); NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) em g) e h) sem tratamento térmico; com tratamento em i) e j).	111
Figura 68: Difratoograma de raios X de pó da amostra aerogel TiO ₂ /NaYbF ₄ :Tm(0,5).	112
Figura 69: Espectros Raman das amostras de aerogel de TiO ₂ e aerogel de TiO ₂ /UCPs representando a fase anatase.	113
Figura 70: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras UCPs.	114
Figura 71: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de aerogel de TiO ₂ sem tratamento térmico e aerogel de TiO ₂ /UCPs.	114
Figura 72: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de aerogel de TiO ₂ /NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) sem tratamento térmico.	115
Figura 73 : Espectros de emissão em função da densidade de potência para a amostra de aerogel TiO ₂ /NaYbF ₄ :Tm(0,5).	117
Figura 74: Espectros de emissão em função da densidade de potência do aerogel TiO ₂ /NaYbF ₄ :Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.	118
Figura 75: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC do aerogel TiO ₂ /NaYbF ₄ :Tm(0,5).	119
Figura 76: Diagrama de nível de energia e a transferência de energia entre Yb ³⁺ e Tm ³⁺ mostrando o mecanismo de UC proposto sob excitação de 980 nm. A fotoexcitação do TiO ₂ pela emissão de UC na região do UV também é mostrada. ⁹⁶	120

Figura 77: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.	121
Figura 78: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$ 80mg.	121
Figura 79: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 7 mg do aerogel TiO_2 -UCPs (160 mg), aerogel TiO_2 -UCPs (80 mg), aerogel TiO_2 e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação do laser de 980 nm.	123
Figura 80: Imagens de MEV das nanopartículas de sílica (método Stober) e distribuição do diâmetro.	128
Figura 81: Imagens de MEV do aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico em a) e b); com tratamento térmico à 600 °C c) e d); com tratamento térmico à 1000 °C e) e f).	132
Figura 82: Imagens de MEV do aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 600° C em a) e b); 2:1 com tratamento térmico à 600 °C c) e d); 1:1 com tratamento térmico à 1000 °C e) e f); 2:1 com tratamento térmico à 1000 °C g) e h).	134
Figura 83: Imagens de MEV do aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 600° C em a); 2:1 com tratamento térmico à 600 °C em b); 2:1 com tratamento térmico à 1000 °C c) e d).	135
Figura 84: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de TiO_2 com tratamento térmico à 600°C.	136
Figura 85: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 1000°C.	137
Figura 86: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 2:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 2:1 com tratamento térmico à 1000°C.	137
Figura 87: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 1000°C.	138
Figura 88: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 2:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 2:1 com tratamento térmico à 1000°C.	138
Figura 89: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras de aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico, aerogel de TiO_2 (600°C) e aerogel de TiO_2 (1000°C).	139
Figura 90: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober sem tratamento térmico 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1 e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1.	140
Figura 91: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sem tratamento térmico 2:1 e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1.	140
Figura 92: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de TiO_2 (600°C) ($r^2>0,981$) e do aerogel de TiO_2 (1000°C) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.	143
Figura 93: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 1:1 ($r^2>0,980$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1 ($r^2>0,994$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.	145
Figura 94: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1 ($r^2>0,996$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1 ($r^2>0,998$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.	147

Figura 95: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 1:1 ($r^2>0,986$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 1:1 ($r^2>0,978$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.	149
Figura 96: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1 ($r^2>0,968$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 2:1 ($r^2>0,999$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.	151
Figura 97: Relação entre a potência de saída do laser e a potência medida pelo medidor de potência.....	172
Figura 98: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 49,3 mW.....	173
Figura 99: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 107,8 mW.....	173
Figura 100: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 165,1 mW.....	174
Figura 101: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 222,3 mW.....	174
Figura 102: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 281,5 mW.....	175
Figura 103: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 337,8 mW.....	175
Figura 104: Relação entre a potência de saída do laser (P_L) e a densidade de potência do laser de 980 nm.	176

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores do coeficiente angular (n) quando a amostra foi excitada em diferentes potências com um laser de 976 nm. ⁴¹	34
Tabela 2: Parâmetros do ponto crítico de fluidos comuns. ⁷⁵	51
Tabela 3: Propriedades Degussa P25. ¹⁰⁹	61
Tabela 4: Sínteses realizadas por um método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas.	69
Tabela 5: Comparação dos valores de n das transições eletrônicas das partículas com outros dados da literatura.	86
Tabela 6: Comparação da densidade de potência aplicada ($W.Cm^{-2}$) e valores de rendimento quântico absoluto (%).	90
Tabela 7: Sensibilidade térmica relativa máxima ($S_{r\text{ máx}}$) e sua respectiva temperatura para diferentes materiais inorgânicos dopados com lantanídeos.	98
Tabela 8: Proporção usada para preparo dos géis de $TiO_2/UCPs$.	105
Tabela 9: Propriedades estruturais (área de superfície – BET, volume e tamanho de poro) das amostras das UCPs, aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico e aerogel de $TiO_2/UCPs$ com e sem tratamento térmico.	115
Tabela 10: Comparação dos valores de n das transições eletrônicas das partículas com outros dados da literatura.	119
Tabela 11: Comparação da densidade de potência aplicada ($W.Cm^{-2}$) e valores de rendimento quântico absoluto (%).	122
Tabela 12: Propriedades estruturais (área de superfície – BET, volume e tamanho de poro) das amostras de aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico, aerogel de TiO_2 (600°C), aerogel de TiO_2 (1000°C), aerogel de TiO_2/SiO_2 método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de TiO_2/SiO_2 método Stober sem tratamento térmico 2:1, aerogel de TiO_2/SiO_2 método Stober (600°C) 2:1, aerogel de TiO_2/SiO_2 método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de TiO_2/SiO_2 sem tratamento térmico 2:1 e aerogel de TiO_2/SiO_2 (600°C) 2:1.	141
Tabela 13: Valores obtidos da potência do laser (P_L).	171
Tabela 14: Valores obtidos para a incerteza da potência do laser (ΔP_L).	171
Tabela 15: Valores obtidos da densidade de potência do laser (DP_L) e sua incerteza (ΔDP_L).	176

Lista de Abreviações

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CCD – Charge-coupled device

CV – Cristal Violet

DP – Densidade de potência do laser

DRX – Difração de raios X

FIR – Fluorescence intensity ratio

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetracético

Ln^{3+} – Íons lantanídeos trivalentes

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NIR – Near-infrared

P25 – Fotocatalisador de TiO_2 comercial, mistura das fases anatase (~ 75%) e rutilo (~ 25%)

TEOS – Tetraetilortossilicato

TR – Terras-raras

UC – Up-conversion

UCPs – Partículas de up-conversion

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	24
1. Introdução	25
1.1 Luminescência	25
1.2 Os Íons Terras-raras	27
1.3 Conversão ascendente de energia (<i>up-conversion</i> , <i>UC</i>)	31
1.4 O íon Tm^{3+}	35
1.5 Termometria óptica.....	37
1.5.1 O conceito de temperatura.....	37
1.5.2 Classificação de termômetros	38
1.5.3 Termômetros luminescentes	38
1.5.4 Detecção baseada na intensidade de luminescência (LIR).....	39
1.5.5 Figuras de mérito para a análise de desempenho em termometria.....	40
1.6 Metodologia sol-gel	41
1.6.1 Secagem.....	48
1.7 Aerogel	48
1.7.1 Secagem supercrítica	50
1.8 Aerogéis de óxidos metálicos	51
1.9 Fotocatálise heterogênea	53
1.10 Mecanismo fotocatalítico	54
1.11 Fotocatalisador TiO_2 – propriedades físicas, eletrônicas e estruturais	59
1.12 Limitações do uso do TiO_2 como catalisador.....	62
1.13 Contaminação causada por corantes.....	64
1.14 Cristal violeta.....	65
1.15 Objetivos	67
Capítulo 2 – Preparação de partículas com emissão de <i>up conversion</i> : estudos das propriedades estruturais, espectroscópicas e aplicação em microtermometria óptica.....	68
2.1 Parte experimental.....	69
2.1.1 Materiais.....	69
2.1.2 Síntese de UCPs	69
2.2 Caracterizações	71
2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
2.2.2 Difração de Raios X (DRX)	71
2.2.3 Densidade de potência do laser (DP)	71
2.2.4 Espectroscopia de luminescência.....	71
2.2.5 Rendimento quântico absoluto.....	73

2.2.6 Espectroscopia de luminescência variando a temperatura	73
2.3 Resultados e discussões	76
2.3.1 Caracterização estrutural e morfológica	76
2.3.2 Caracterizações de luminescência	78
2.3.3 Termometria óptica	90
Capítulo 3 – Preparação de aerogéis compósitos de TiO_2 /UCPs: estudos das propriedades estruturais, espectroscópicas e aplicação em fotocatalise	102
3.1 Introdução ao capítulo 3	103
3.2 Parte experimental.....	104
3.2.1 Materiais.....	104
3.2.2 Síntese dos aerogéis de TiO_2 dopados com UCPs.....	104
3.2.3 Experimentos fotocatalíticos da degradação do corante cristal violeta (CV).....	106
3.3 Caracterizações	108
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108
3.3.2 Difração de Raios X (DRX)	108
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	108
3.3.4 Fisissorção de N_2 (Método BET).....	108
3.3.5 Densidade de potência do laser (DP)	108
3.3.6 Espectroscopia de luminescência.....	109
3.3.7 Rendimento quântico absoluto	109
3.3.8 Espectroscopia UV-vis.....	110
3.4 Resultados e discussões	111
3.4.1 Caracterização estrutural e morfológica	111
3.4.2 Caracterizações de luminescência	116
3.4.3 Fotocatálise	122
Capítulo 4 – Preparação de aerogéis compósitos de TiO_2 / SiO_2 com alta estabilidade térmica: estudos das propriedades estruturais e aplicação em fotocatalise	124
4.1 Introdução ao capítulo 4	125
4.2 Parte experimental.....	127
4.2.1 Materiais.....	127
4.2.2 Síntese de nanopartículas de sílica (método Stober).....	127
4.2.3 Síntese dos aerogéis de TiO_2 / SiO_2 (método Stober).....	128
4.2.4 Síntese de aerogel de sílica.....	129
4.2.5 Síntese de aerogel de TiO_2 / SiO_2	129
4.2.6 Experimentos fotocatalíticos da degradação do corante cristal violeta (CV).....	130
4.3 Caracterizações	131

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	131
4.3.2 Difração de Raios X (DRX)	131
4.3.3 Fisissorção de N ₂ (Método BET).....	131
4.3.4 Espectroscopia UV-vis.....	131
4.4 Resultados e discussões	132
4.4.1 Caracterização estrutural e morfológica	132
4.4.2 Fotocatálise	142
Capítulo 5 – Conclusões	153
5.1 Conclusões finais.....	154
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
Apêndice A – Cálculo da densidade de potência.....	171

Capítulo 1 - Introdução

1. Introdução

1.1 Luminescência

Desde os primórdios, os fenômenos luminescentes estiveram envolvidos na vida humana. A luz da aurora boreal e vaga-lumes podem ser mencionados como resultantes de uma luminescência natural. Relatos foram constatados desde os contos míticos da Índia Antiga, China e Japão aos filósofos da Grécia Antiga como Eurípedes (480-406 a.C.) e Aristóteles (384-322 a.C.).¹

O termo conhecido como luminescência é derivado da etimologia da palavra em latim (*lúmen*= luz). Foi introduzido por Eilhard Wiedemann em 1888 como *luminescentz* salientando os fenômenos de luz não condicionados ao aumento da temperatura, ou seja, a incandescência.

De maneira geral, a sua definição provém da emissão de luz quando um íon ou uma molécula absorvem energia de um estímulo físico externo, tal como eletromagnética (fotoluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência), radiação ionizante (radioluminescência), reações químicas de organismos vivos (bioluminescência), etc. No caso deste trabalho, o foco se concentra no estudo da fotoluminescência ocasionada pela absorção de fótons.

Materiais luminescentes (ou luminóforo), convertem a energia em radiação eletromagnética nas regiões espectrais do ultravioleta, visível ou infravermelho próximo. Estes sólidos inorgânicos, em sua maioria, compõe uma rede hospedeira, normalmente dopada com outros elementos e um centro luminescente conhecido como ativador (A).²⁻⁴ A título de exemplo, um material luminescente composto por $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubí) tem como rede hospedeira, Al_2O_3 , e íon ativador, Cr^{3+} . Para este modelo, a luminescência é iniciada pela absorção da radiação incidente pelo íon ativador, promovendo elétrons do estado fundamental para o estado excitado (Fig.1). Em seguida, do estado excitado decai para um estado de menor energia emitindo radiação. Entretanto, este processo radiativo tem um competidor na forma de energia não radiativa no qual retorna para o estado fundamental. A fim de desenvolver materiais com eficiência satisfatória de luminescência, o processo não-radiativo deve ser suprimido. Deste modo, um íon sensibilizador (S) pode ser introduzido para absorver a radiação e transferi-la para o íon ativador (A) o qual luminesce após o decaimento para o estado de menor energia.

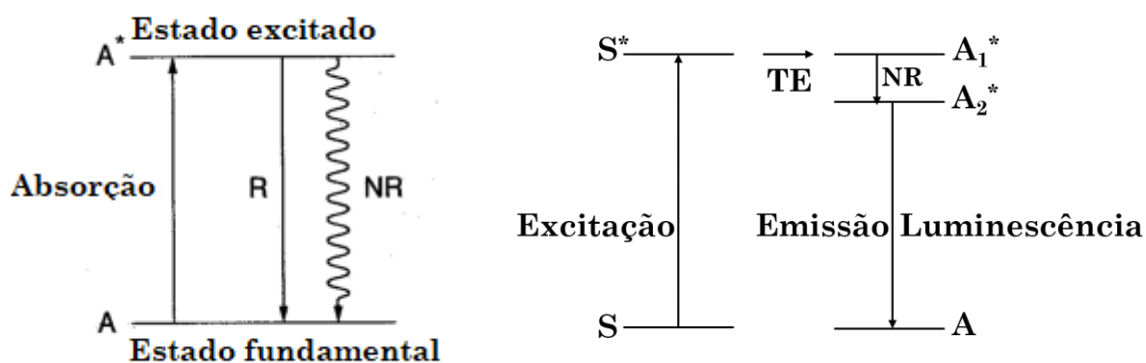


Figura 1: Esquema simplificado do processo de luminescência do estado fundamental para o estado excitado e transferência de energia de um centro sensibilizador (S) para um centro ativador (A).⁵

As propriedades dos fótons emitidos estão relacionadas a natureza do estado excitado envolvido no processo de emissão. Deste modo, podem resultar dois processos: a fluorescência e a fosforescência. Se o estado excitado envolvido for um singlete (S_n) (spin do elétron não muda a sua orientação no orbital excitado) é obtida a fluorescência. Esta é caracterizada por tempos de vida mais curtos (ns), o qual é definido pela média do tempo em que um material luminescente passa no seu estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Por outro lado, se a emissão de luz resultar de um estado excitado tripleto (spin do elétron muda a orientação no orbital excitado e fica emparelhado com outro elétron que manteve-se no estado fundamental) é obtida a fosforescência. Esta é caracterizada por tempos de vida mais longos (ms).⁶

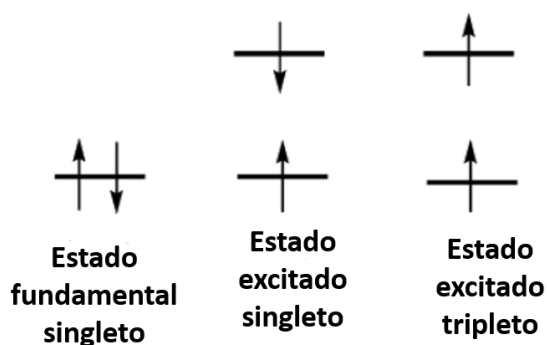


Figura 2: Representação esquemática dos estados singlete e tripleto.⁷

Materiais desenvolvidos a partir destes elementos são fundamentais para o design e operação de tecnologias de ponta, em virtude das suas propriedades magnéticas, ópticas e catalíticas. A indústria de TR fomenta diversas áreas econômicas do mundo,¹³ bem como vem provendo mudanças para o uso de energia limpa e sustentável com um extenso campo de aplicações,¹⁴ como por exemplo, LEDs,¹⁵ dispositivos para energia fotovoltaica,¹⁶ bioimageamento,¹⁷ fotocatálise,¹⁸ nanotermometria,¹⁹ entre outros.

Os átomos neutros apresentam em comum a configuração eletrônica na ordem energética como $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n 5d^x$, onde $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para os restantes). Porém, nota-se que a sequência crescente do número quântico principal seria: $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$. Assim, o subnível mais energético (4f) não se situa na camada mais externa do átomo. De fato, é protegido do ambiente químico pelos elétrons das camadas mais externas 5s e 5p. Por este fundamento, são conhecidos como elementos de transição interna. Todavia, a IUPAC sugere o termo “elemento de transição” para aqueles metais com o subnível d parcialmente ocupado.⁹ O favorecimento da blindagem confere características espectroscópicas distintas, um alto caráter iônico e extensão radial delimitada,²⁰ conforme a Fig. 4.

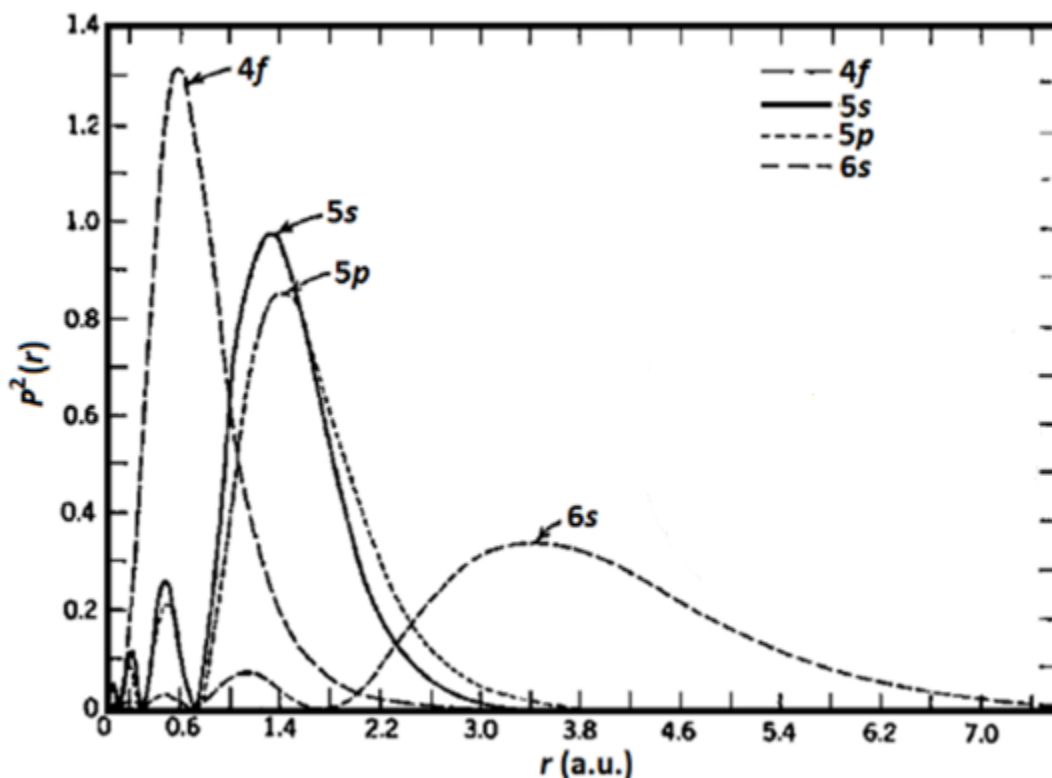


Figura 4: Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s em função da distância r do núcleo do átomo. Adaptado da referência 21.

Devido à constância do estado de oxidação trivalente (TR^{3+}), estes elementos se destacam por apresentarem propriedades químicas e físicas semelhantes, apesar das pequenas distinções na reatividade que podem suceder em função da diminuição dos raios iônicos quando o número atômico aumenta ao longo do período. Tal processo é chamado de “contração lantanídica”. Uma possível explicação é referenciada em virtude da carga nuclear efetiva ou como consequência do aumento da carga nuclear efetiva sem compensação por meio da alteração do arranjo geométrico em torno dos seus cátions. Sabe-se que o tamanho de um átomo aumenta à medida em que aumenta o número atômico (Z) dentro de uma família, uma vez que uma nova camada é adicionada para cada período subsequente. A carga nuclear efetiva (Z_{ef}) está relacionada ao número prótons presentes no núcleo do átomo, bem como efeitos de blindagem eletrônica. Em uma camada, cada elétron é protegido desta decorrência por outros elétrons que estão nesta mesma ou por uma mais interna. Neste caso, os orbitais 4f são preenchidos, porém blindam fracamente os orbitais 5s, 5p e 6s, resultando no aumento da carga nuclear efetiva e afinal, a diminuição do raio iônico.^{9,22-24}

Quanto à disposição espacial dos átomos, o número de coordenação em lantanídeos que é associado exclusivamente por fatores estéricos também sofre uma diminuição, no qual é evidenciado para íons trivalentes (Fig 5).^{10,25}

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$r/\text{\AA}$ (NC 8)		1,143		1,109		1,066			1,027		1,004		0,985	
$r/\text{\AA}$ (NC 9)		1,196		1,163		1,120			1,083		1,062		1,042	

Figura 5: Representação do efeito de contração dos lantanídeos. O valor de “ r ” corresponde ao raio iônico em Ångstroms e “NC” é o número de coordenação dos elementos em vermelho.²⁶

A inexistência de caráter direcional da ligação essencialmente iônica é o resultado da pouca influência do campo ligante.^{9,20} Assim como apontado, a blindagem no orbital 4f pelos orbitais 5s e 5p conferem propriedades eletrônicas distintas, isso resulta em linhas de absorção e emissão particularmente estreitas e nítidas desde à região do ultravioleta até o infravermelho da radiação eletromagnética oriundas das transições eletrônicas configuracionais f-f.

As linhas de emissão podem variar significativamente com a pureza da amostra e diferentes matrizes inorgânicas na qual os íons são introduzidos.²⁷ Medidas experimentais indicam um alargamento quando há uma mudança na rede hospedeira, uma vez que os átomos podem interagir entre si e com a vizinhança.²⁸

Além das transições eletrônicas mencionadas, as quais são frequentemente associadas pela luminescência destes elementos, também são prováveis as transições $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$. A atribuição dos subníveis eletrônicos dos íons terras-raras é baseada no diagrama de níveis de energia publicado por Dieke. (Fig. 6)

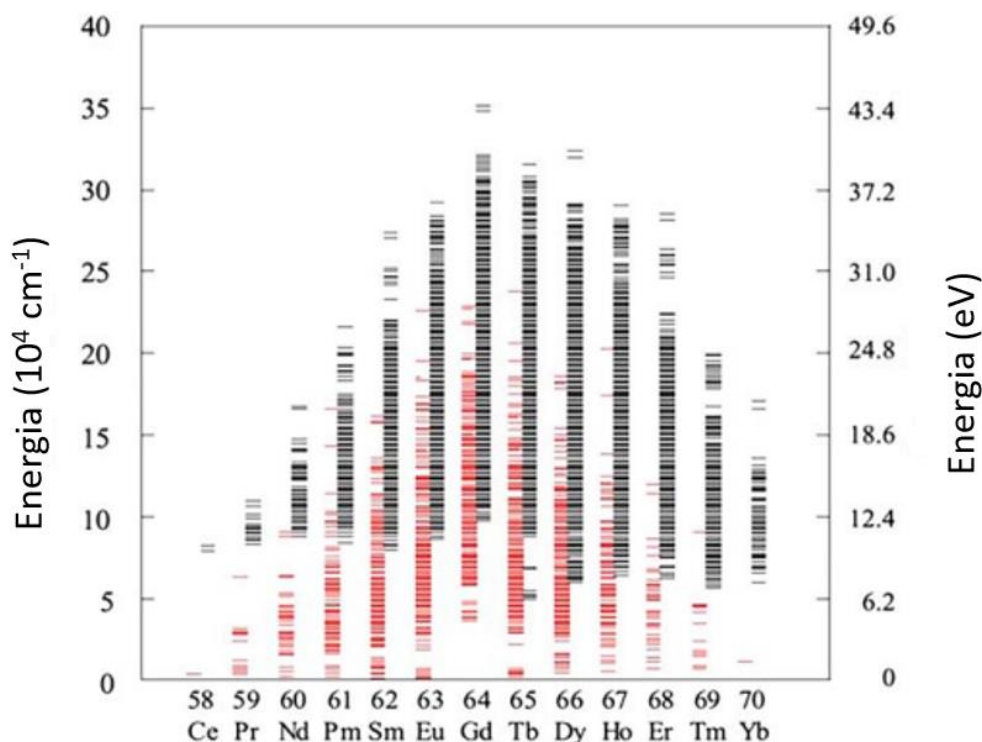


Figura 6: Níveis de energia das configurações $4f^n$ (esquerdo, vermelho) e $4f^{n-1}5d^1$ (direito, preto) dos lantanídeos trivalentes.

As hipóteses sugeridas até a década de 30 ainda não elucidavam sobre a origem das linhas de emissão em íons TR^{3+} . O desenvolvimento de novos modelos teóricos revelou-se necessário para este entendimento. Desta maneira, foram inspirados na mecânica quântica e posteriormente, na concepção de divisão do campo cristalino.²⁷

Em 1937, Van Vleck²⁹ atribuiu ao princípio dos picos espectrais nítidos às transições f-f intraconfiguracionais e os mais amplos às transições d-f interconfiguracionais. Assim, constatou que as transições f-f com maior intensidade tinham a natureza de dipolo elétrico, ao passo que as de menor magnitude, demonstraram caráter de dipolo magnético.

Porém, de acordo com Laporte, as transições f-f via dipolo elétrico são proibidas, em razão dos níveis envolvidos apresentarem configurações de mesma paridade. Geralmente são caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos à milissegundos. Isso justifica o baixo coeficiente de absorvidade molar analisados em cátions trivalentes o qual dificultam a excitação direta de um íon lantanídeo e conseqüentemente, resultando em luminescência fraca. Neste caso, uma forma para reverter este processo seria pela excitação indireta usando ligantes orgânicos com largas sessões transversais. Esta sensibilização é conhecida na literatura como “efeito antena”.

Trabalhos subsequentes levaram ao prosseguimento da Teoria de Judd-Ofelt, um verdadeiro avanço no campo de espectroscopia de terras-raras principalmente para materiais dopados, baseada em cálculos matemáticos. Aproximações permitem a obtenção de parâmetros como, a intensidade de transição 4f-4f, tempos de vida radiativos de estado excitado, probabilidades de transferência de energia etc.³¹⁻³²

1.3 Conversão ascendente de energia (*up-conversion*, UC)

Nos últimos anos, o fenômeno de conversão ascendente de energia, ou em inglês conhecido como “*up-conversion*”, tem sido objeto de estudo para converter radiação NIR em luz visível. É um processo óptico não-linear baseado no princípio de emissão anti-Stokes, onde ocorre a conversão de fótons de menor energia (luz NIR) em fótons de maior energia (luz visível ou UV). Para este fim, requer a absorção de dois ou mais fótons para proporcionar energia suficiente e realizar a emissão por *up-conversion*.³³

Desde a década de 60, a partir da investigação pioneira da emissão de íons Er^{3+} pelo bombeamento de íons Yb^{3+} em uma matriz de vidro surgiram pesquisas nesta área, principalmente para amplificação do entendimento das propriedades espectroscópicas e aplicações de terras-raras.³⁴

Materiais hospedeiros ideais são aqueles com baixas energias de fônon e fornecem propriedades ópticas de *up-conversion* exclusivas, incluindo aumento na eficiência, perfil de emissão e diminuição de perdas não radiativas. Até o momento presente, o NaYF_4 tem sido considerado o hospedeiro mais promissor para este cenário. Ademais, os dopantes (sensibilizador e ativador) são inseridos na rede hospedeira em concentrações moderadamente baixas. Em geral, ~20 mol% para o sensibilizador e <2 mol% para o ativador.

A maior parte dos íons TR^{3+} (exceto os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+}) são apropriados para contribuir como ativadores, pois possuem mais de um nível de excitação. Contudo, os íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} com seus níveis de energia na forma de uma escada são os mais usados para resultar emissão de conversão ascendente de energia, quando excitados em 980 nm.

Para sensibilizador, o íon Yb^{3+} se destaca devido a seção transversal de absorção ser maior comparado aos elementos usados como ativadores. Além disso, a sua transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ é ressonante com muitas transições f-f do que Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , por exemplo, favorecendo a transferência de energia a partir do Yb^{3+} .

Diferentes mecanismos podem gerar o processo de *up-conversion*, sendo os mais eficientes os denominados de conversão ascendente de energia por absorção do estado excitado (*excited state absorption*, ESA) e transferência de energia (*energy transfer up-conversion*, ETU) representados pela Fig. 7. Os demais mecanismos, sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, excitação por absorção de dois fótons e geração de segundo harmônico (GSH) não serão abordados por apresentarem eficiências baixas, absorção de dois fótons e formação de segundo harmônico após excitação com laser pulsado e de alta densidade de potência ($\sim 10^6$ W.cm⁻²).

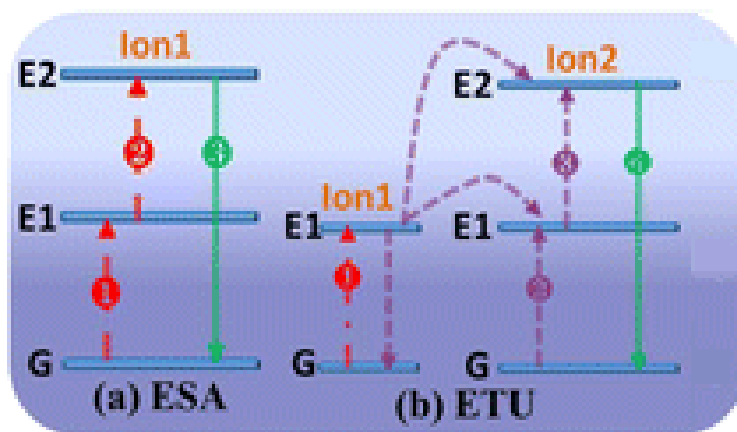


Figura 7: Principais processos de up-conversion em lantanídeos: (a) absorção de estado excitado (ESA), (b) transferência de energia (ETU).

O mecanismo de absorção de estado excitado (ESA), também designado como absorção sequencial de dois fótons, é o único processo que ocorre em materiais contendo concentrações baixas de dopantes, sendo a eficiência independente deste fator. Se baseia na absorção sequencial de dois fótons por meio de um único íon ativador e necessita de um arranjo em forma de escada dos estados de energia.

Conforme mostrado na Figura 7 a), um íon no estado fundamental é excitado para o nível E1 (estado excitado intermediário). Este último estado apresenta um tempo de vida longo, logo, antes que possa declinar para o estado fundamental novamente, é promovido por um segundo fóton para um estado mais excitado (E2). Assim, a emissão do material é proporcionada.

Diferentemente de ESA, o processo ET envolve dois íons vizinhos (sensibilizador e ativador) em altas concentrações, sendo este um parâmetro importante para definir uma alta eficiência. De acordo, com a Figura 7 b), o sensibilizador (íon 1) absorve um fóton e em seguida, é excitado do estado fundamental para o metaestável (E1). Assim, transfere consecutivamente a energia coletada para o estado fundamental (G) e para o íon ativador (íon 2), no estado excitado (E1). Posteriormente, promovido para o estado excitado (E2), ao passo que o sensibilizador (íon 1) relaxa para o estado fundamental (G) duas vezes.^{33,35-36}

Um modo para calcular os mecanismos de transferência de energia é dado pelas medidas da curva de potência. O comportamento da potência emitida é quantificado pelo íon ativador em função da potência absorvida pelo íon sensibilizador.

A intensidade de emissão e a potência da intensidade da fonte de excitação são grandezas diretamente proporcionais para um processo de UC insaturado, no qual é proposto pela lei da potência:

$$I_{UP} \propto P^n \quad (1)$$

Onde I é a intensidade de emissão de UC integrada por Fit Gauss e P é a potência de excitação ou a densidade de potência de excitação do laser. A relação de I em função de P em uma escala log-log disponibiliza o valor do coeficiente angular (n) no qual é definido pelo número de fótons necessários do estado fundamental de íons terras-raras para popular um estado excitado.³⁷

Teoricamente, são esperados em processos UC para NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ $n = 1, 2, 3, 4$ e até 5 fótons.³⁸ Porém, na realidade, o mecanismo envolvendo os níveis de energia pode ser mais complexo do que os diagramas previstos. De fato, podem acontecer desvios da equação (1), que foi atribuído principalmente à competição entre decaimento linear e processos de conversão ascendente de energia pela diminuição de estados excitados intermediários em TR³⁺.³⁹ A dependência da intensidade de luminescência neste processo com a potência do laser propende à diminuição da inclinação (valor do coeficiente angular) à medida em que há um aumento da

excitação. Esta decorrência é relacionada à uma “saturação” induzida por um efeito térmico que direciona uma supressão no processo UC.⁴⁰

Chen e colaboradores, estudaram esta analogia em nanocristais de $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\beta\text{-YF}_3$ incorporados em uma vitrocerâmica. Como observado na Tabela 1, os valores do número de fótons variaram de acordo com a potência do laser utilizada.

Tabela 1: Valores do coeficiente angular (n) quando a amostra foi excitada em diferentes potências com um laser de 976 nm.⁴¹

Transições eletrônicas	P < 100 mW	P > 100 mW
$^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	4,54	1,97
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	3,79	1,43
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3,83	1,58
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	2,64	1,15

Adicionalmente, outro parâmetro proporcional a potência condizente ao valor máximo para o início do regime de saturação é o rendimento quântico. Dado que a conversão ascendente de energia é constituída de um processo não linear, a sua eficiência é dada pela medição do rendimento quântico absoluto conforme definido pela equação 2:⁴²

$$\Phi_{UC} = \frac{(\text{número de fótons emitidos})}{(\text{número de fótons absorvidos})} \quad (2)$$

O registro de espectros de *up-conversion* geralmente são dispostos em unidades de comprimento de onda, porém para uma melhor compressão física dos dados, são atribuídos em função da energia. A conversão de comprimento de onda para energia é realizada pela equação 3.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Em razão da relação inversa entre comprimento de onda e energia, os intervalos $d\lambda$ no espectro de comprimento de onda não são uniformemente dimensionados em todo o espectro de energia. Se o sinal analisado for apontado como uma função em comprimento de onda, particularmente $f(\lambda)$, com base na conservação de energia, é obtida a posterior relação:

$$f(E)dE = f(\lambda)d\lambda \quad (4)$$

Mediante a combinação da equação 3 e 4, estes dados são convertidos por um fator chamado de transformação Jacobiana (equação 5). O sinal negativo pode ser

desprezado, uma vez que expressa somente direções opostas para o intervalo de integração em comprimento de onda e energia empregado anteriormente.

$$f(E) = f(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} = f(\lambda) \frac{d}{dE} \left(\frac{hc}{E} \right) = -f(\lambda) \frac{hc}{E^2} \quad (5)$$

Para um espectro normalizado com um único pico estreito, em geral, a aplicação da transformada Jacobiana terá pouco efeito. Contudo, quando há vários picos presentes em uma grande faixa espectral de energia, são observadas diferenças relevantes.⁴³

1.4 O íon Tm³⁺

O túlio é um elemento terra-rara único e menos abundante na crosta terrestre, uma vez que representa apenas 0,5 ppm, ao passo que o lantânio e cério, por exemplo, estão presentes em 30 e 60 ppm, respectivamente.⁴⁴⁻⁴⁵ A representação da configuração eletrônica para o átomo de túlio é dada por [Xe] 4f¹³6s². Contudo, quando é inserido em uma matriz hospedeira como um dopante, pode ser apresentado como um íon trivalente (Tm³⁺) seguindo uma configuração eletrônica [Xe]4f¹².⁴⁶

As propriedades de luminescência deste elemento no estado sólido já são bem compreendidas. Estudos da sua emissão de *up-conversion* por transferência de energia do íon Yb³⁺ após excitação com laser de 980 nm são apresentadas na região do azul (250-400 nm) até o vermelho (650-800 nm), ambas na mesma faixa espectral de absorção de corantes orgânicos e de materiais semicondutores.

Os compostos contendo o íon Tm³⁺ como ativador têm ganhado interesse em várias aplicações fotofísicas em comparação a energia de fônons baixas de muitos materiais cristalinos. Geralmente, a concentração ideal relatada para este elemento em uma matriz hospedeira NaYF₄ é baixa (0,2–0,5 mol%) sob a irradiação de excitação abaixo de 100 W.cm⁻² (com 20–40 mol% Yb³⁺).

A estrutura de nível de energia apresenta uma lacuna grande entre os estados ¹D₂, ¹G₄ e seus níveis inferiores vizinhos (Figura 8). Como resultado, isso inibe transições multifotônicas não radiativas o que em contrapartida, desviariam a população de fótons nestes níveis antes que permitisse a emissão de luz. A sua banda de emissão intensa no vermelho referente à transição eletrônica ³H₄→³H₆ é bastante estudada. No entanto, vale enfatizar também que há outras transições eletrônicas de

grande importância, como por exemplo, a $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ na região do azul para converter a luz NIR em UV-Vis na fotocatalise.

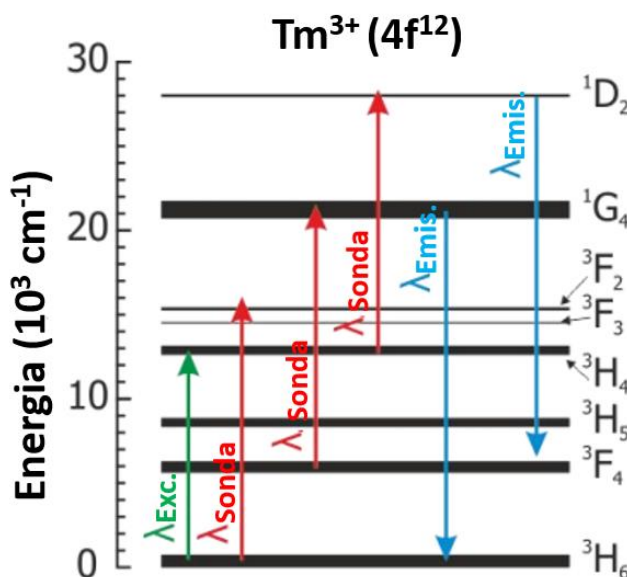


Figura 8: Diagrama do nível de energia do íon Tm^{3+} .⁴⁷

Na literatura, são sugeridos dois possíveis esquemas para excitar íons túlio pelos níveis 1G_4 ou 1D_2 por conversão ascendente de energia. Primeiramente, a promoção de elétrons do estado fundamental (3H_6) para um estado intermediário (3H_4). Em seguida, são excitados para um nível superior (1D_2) no qual ocorre a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ que proporciona a emissão da radiação azul. Outra possibilidade de excitação requer um aumento considerável da população do nível de energia 3F_4 para ocorrer a promoção para o 1G_4 e assim, a emissão da radiação azul pela transição eletrônica $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$.^{35,47-49}

Neste trabalho, partículas de *up-conversion* (UCPs) de Tm^{3+} como íon ativador dopadas em uma matriz hospedeira $NaYbF_4$ foram desenvolvidas para avaliar as suas propriedades espectroscópicas e possíveis aplicações em termometria e fotocatalise.

Matrizes $NaYbF_4$ tem atraído cada vez mais atenção pela sua grande seção transversal de absorção e alta eficiência de transferência de energia. Além disso, na literatura é reportado como uma abordagem para alcançar melhores propriedades de luminescência de *up-conversion* ou comparáveis as matrizes de $NaYF_4$ e $NaGdF_4$.⁵⁰ Por isso, a escolha da matriz $NaYbF_4$ foi realizada para aumentar a concentração do íon Yb^{3+} e para que pudessem captar mais eficientemente os fótons NIR,

consequentemente uma maior transferência de energia para os íons Tm^{3+} e aumento da intensidade de emissão das partículas.

1.5 Termometria óptica

1.5.1 O conceito de temperatura

A temperatura é uma propriedade intensiva que influencia processos químicos e físicos. Primeiramente, a definição de temperatura está relacionada com a tendência de um corpo em trocar energia espontaneamente para o ambiente em que se encontra. Uma forma de energia, a energia cinética, é associada ao movimento das moléculas ou átomos, sendo assim, quanto maior for a velocidade, mais calor é gerado e como resultado, maior a temperatura do sistema. Porém, esse modelo é aceitável somente para um sistema de gás ideal monoatômico.

De acordo com a lei zero da termodinâmica, dois sistemas estão separadamente em equilíbrio térmico com outro terceiro, logo, trocam energia e se encontram em equilíbrio térmico entre si. Neste caso, a temperatura pode ser medida por uma referência. À vista disso, a lei do gás ideal pode ser aplicada pela equação 6:

$$T = \frac{PV}{nR} \quad (6)$$

P: pressão;

V: volume;

n: número de mols;

R: constante universal dos gases (8,31 J/mol K);

T: temperatura em kelvin do gás.⁵¹⁻⁵³

De outra forma, a temperatura pode ser definida pela derivada da entropia em relação a derivada da energia interna, com volume e número de partículas constantes (equação 7).⁵⁴

$$U, T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (7)$$

A temperatura não pode ser determinada diretamente, por isso, estudos têm sido desenvolvidos para alcançar boa precisão e resolução nano/microespacial. Uma área de grande destaque é a nanotermometria, sensores de temperatura são usados para detecção da alteração nas propriedades de um material no qual é relativa à mudança de temperatura. Nesse sentido, surgem novas perspectivas para a

miniaturização de dispositivos para aplicação em diferentes áreas como fotônica, nanoeletrônica, medicina, indústria e vida diária.⁵⁵⁻⁵⁶

Neste trabalho, a emissão por *up-conversion* das UCPs foi estudada para seu uso em termometria.

1.5.2 Classificação de termômetros

Por via de regra, os termômetros são classificados em termômetros primários e secundários. A diferença entre eles provém da aferição da temperatura fundamentada no princípio de leis termodinâmicas e calibração do sensor.

Termômetros primários são descritos por equações de estado definidas, sendo os valores obtidos referentes à temperatura absoluta sem o uso de calibração. Já termômetros secundários necessitam ser calibrados externamente por um termômetro de referência.

Conforme a natureza de contato do sensor de temperatura e a amostra a ser analisado, os termômetros podem ser divididos em:

a) Termômetros invasivos (ou de contato): a resposta é obtida pelo contato direto do sensor com o meio, como por exemplo, termopares.

b) Termômetros não invasivos (sem contato): a resposta é obtida a partir de uma observação remota, como por exemplo, luminescência.⁵⁷

1.5.3 Termômetros luminescentes

A temperatura é uma das principais variáveis que influenciam na emissão de luminescência. A dependência das propriedades luminescentes de um material termográfico com a temperatura a fim de alcançar a detecção térmica por análise temporal ou espectral da emissão é estudada pela técnica óptica chamada de termometria de luminescência.

A mudança de temperatura afeta o número de fótons emitidos a partir de diferentes mecanismos que por sequência, também as propriedades de luminescência, como por exemplo, a intensidade de emissão, desvio espectral, tempo de vida, polarização, formato e largura da banda. (Figura 9).⁵⁸

O destaque destes termômetros comparados aos convencionais é devido a sua alta sensibilidade, resposta rápida e execução não invasiva, trazendo um novo cenário para mapeamento de temperatura em escala reduzida, no qual o uso de termômetros de contato são limitados.⁵⁹

Dentre estes materiais, podem ser referidos os materiais dopados com íons Ln^{3+} , corantes orgânicos, quantum dots, entre outros. São reportados na literatura, uma extensa faixa de temperatura de termômetros dopados com íons Ln^{3+} , desde valores criogênicos ($T < 100 \text{ K}$) à fisiológicos ($298\text{-}323 \text{ K}$), especialmente nos últimos anos, compreendendo polímeros, estruturas metálicas-orgânicas (MOFs, do inglês *metal organic frameworks*), partículas de *up-conversion*, híbridos orgânicos-inorgânicos, complexos de quelato, etc.⁵⁶⁻⁵⁷

Geralmente, os íons mais usados são Er^{3+} e Nd^{3+} , uma vez que seus níveis termicamente acoplados se encontram nas faixas espectrais do visível e NIR ou também os íons Tm^{3+} para resultar em termômetros secundários no UV-visível-NIR ou NIR-NIR.⁶⁰⁻⁶³

Neste processo, as abordagens para as medidas realizadas são o deslocamento espectral de uma determinada transição, medições de intensidade de emissão, usando a intensidade integrada de uma única transição ou de duas transições, tempo de vida da fluorescência, usando os perfis de decaimento dos estados excitados emissores. A mais convencional é aferir a temperatura absoluta de duas transições eletrônicas resultantes de níveis termicamente acoplados (ou dois componentes Stark de um estado excitado) em equilíbrio térmico.⁵⁶⁻⁵⁷

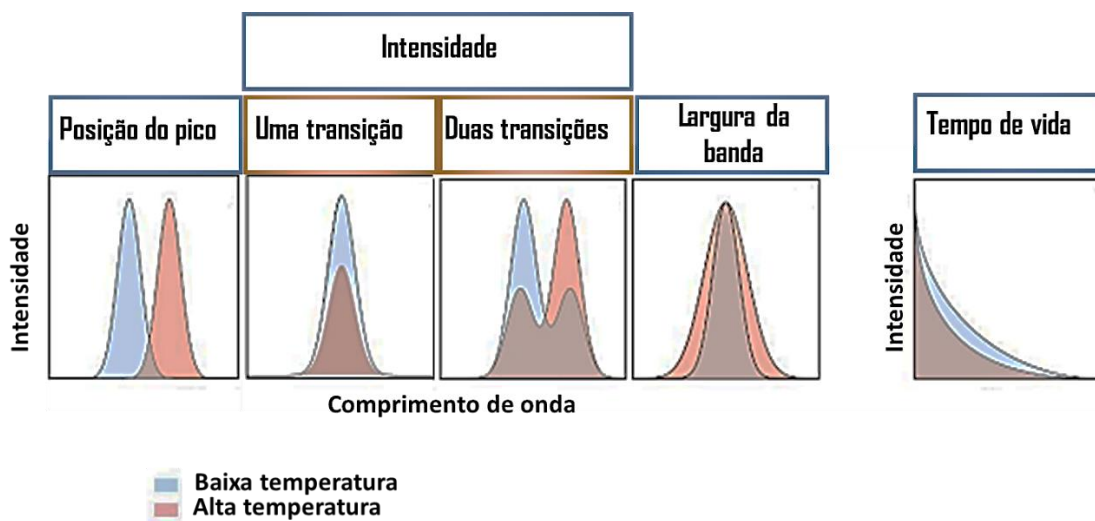


Figura 9: Comparação esquemática de abordagens de detecção de temperatura. Adaptado da referência 64.

1.5.4 Detecção baseada na intensidade de luminescência (LIR)

Um método de detecção de temperatura amplamente empregado é a técnica da razão da intensidade de luminescência (LIR, do inglês *Luminescence intensity ratio*).

Como citado anteriormente, esse método é aplicado para estudar a razão entre duas transições eletrônicas entre níveis energeticamente próximos, ou seja, um estado de quase equilíbrio termodinâmico (com separações energéticas na ordem de energia térmica $k_B T$ e δE variando de 200 a 2000 cm^{-1}). Tais níveis emissores não podem estar muito distantes em energia, pois assim não será possível detectar sua termalização. Em vista disso, esta razão pode ser representada por uma distribuição de população chamada de distribuição de Boltzmann. Matematicamente, N_1 e N_2 são as populações dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, estão relacionados por:

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) \quad (8)$$

g_1 e g_2 : degenerescências dos dois níveis;

k_B : constante de Boltzmann;

δE : diferença de energia entre os baricentros das bandas de emissão $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ e $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$;

T : temperatura.

A equação, assim, pode ser escrita:

$$\Delta = \frac{g_2 A_{02} h \nu_{02}}{g_1 A_{01} h \nu_{01}} \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) \quad (9)$$

1.5.5 Figuras de mérito para a análise de desempenho em termometria

A quantificação do desempenho de termômetros luminescentes ratiométricos é realizada a partir de alguns parâmetros, como por exemplo, a sensibilidade térmica relativa, incerteza de temperatura, resolução espacial e temporal, repetibilidade e reprodutibilidade.

A conversão da intensidade integrada de emissão deve ser convertida em temperatura. Essa transformação é dada pelo parâmetro termométrico (Δ), onde I_1 e I_2 são as intensidades integradas de duas transições:

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad (10)$$

Deve ser evidenciado que para o cálculo do parâmetro termométrico Δ , os espectros de emissão devem ser representados como uma função de energia e não comprimento de onda, bem como apontado previamente pela equação 5 (transformação Jacobiana). Apesar de ser pouco usada na área de termometria, a literatura científica sugere esta conversão principalmente para espectros que exibem

vários picos ao decorrer de uma ampla faixa de energia e com diferentes larguras de banda, assim descrever precisamente a estrutura eletrônica do material analisado.

A taxa de mudança do parâmetro termométrico (Δ), em resposta a mudança de temperatura, dependendo das variações termicamente induzidas, é dada pela sensibilidade térmica absoluta (S_a):

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad (11)$$

Porém, para comparar a performance de termômetros distintos, independente da natureza e operando por diferentes princípios físicos, a sensibilidade térmica relativa (S_r) deve ser empregada:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (12)$$

A sensibilidade relativa (S_r) é dada por $\% K^{-1}$.

A menor temperatura resolvível pelo termômetro, dependendo não só do material, mas também da configuração experimental é dada pela incerteza da temperatura (δT). Outra denominação é resolução da temperatura.

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (13)$$

Sendo $\delta \Delta$, a incerteza de Δ , o qual é determinado pelos erros das áreas integradas (I_1 e I_2).

O seu surgimento é associado a configuração da detecção experimental, as condições de aquisição e a relação sinal-ruído.

Repetibilidade e reprodutibilidade são relacionados a precisão de um sistema de medição, o que é fundamental para aplicações que necessitam de monitoramento contínuo. Repetibilidade é atribuída a uma variedade de repetições feitas usando um termômetro para obter o mesmo resultado. Em alternativa, a reprodutibilidade é atribuída a variações da medida sob diferentes condições.⁵⁶⁻⁵⁷

1.6 Metodologia sol-gel

A metodologia sol-gel corresponde na preparação de uma rede inorgânica por reações químicas de precursores em solução a baixa temperatura, tipicamente envolvendo reações de hidrólise e policondensação. Por meio do controle da morfologia e porosidade no estágio inicial, são obtidos materiais puros e homogêneos de grande relevância (seja na forma compacta, pós ultrafinos, porosa, fibras ou filmes

finos pelas técnicas de spin e dip-coating). A Fig. 10 representa diferentes formas de materiais obtidos pelo processo sol-gel.⁶⁵⁻⁶⁶

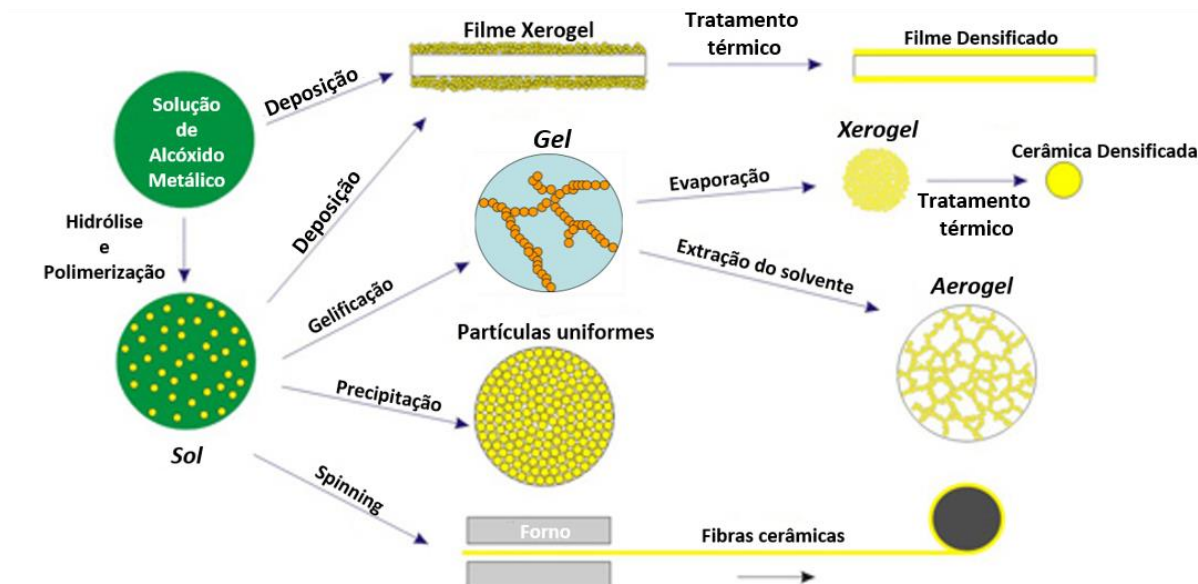


Figura 10: Esquema do processo Sol-gel e os possíveis produtos obtidos nas diferentes condições de síntese empregadas. Adaptada de [67].

As propriedades físico-químicas destes materiais vão depender do material precursor definido, da metodologia de preparação e do processamento do material, especificamente da temperatura usada na fase inicial de sua preparação, procedimento de secagem e densificação.⁶⁸

A transformação do sol para gel se inicia pelo sol, uma suspensão estável de partículas coloidais (amorphas ou cristalinas) em um líquido. Elas podem ser subestruturas densas, porosas ou poliméricas.

O gel consiste em um material bifásico, cuja fase sólida é formada por partículas esféricas de mesma dimensão dispostas continuamente sem exceder o limite da fase líquida. Normalmente, pode ser obtido por:

- 1) Agregação de partículas coloidais (gel coloidal);
- 2) Hidrólise e policondensação usando como material precursor um alcóxido metálico (gel polimérico).^{65-66, 69}

Em geral, a fase de gelificação (desenvolvimento dos géis) ocorre em função da transformação de sol para gel. Em um modelo dito coloidal, pequenas partículas distribuídas homogeneamente em um meio de dispersão colidem umas com as outras. Conforme a natureza química e a superfície das partículas, o meio dispersivo poderá

ser alterado de acordo com solventes muito polares à apolares. Estas partículas estarão sujeitas a um movimento browniano constante, ou seja, um fenômeno térmico associado à temperatura do solvente.

A facilidade da formação de aglomerados das partículas sol poderia levar à sedimentação. Neste caso, o movimento térmico é essencial para a sua estabilidade, assim, impossibilita que se assentem e provoca colisões entre elas. Em sua vizinhança, as partículas interagem via diferentes forças interpartículas em que podem variar de altamente atrativas à repulsivas de acordo com o sistema. Em condições reversíveis, as forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio são predominantes.

Para impedir este efeito, forças repulsivas são fundamentais durante a etapa de gelificação (Fig. 11). Uma maneira para alcançar a estabilidade é pela adsorção de uma camada orgânica ("barreira estérica") ou pela criação de repulsão eletrostática entre as partículas. Se as forças repulsivas forem grandes o suficiente para ultrapassar as forças atrativas, dispersões homogêneas poderão ser obtidas por um longo período.⁶⁸⁻⁶⁹

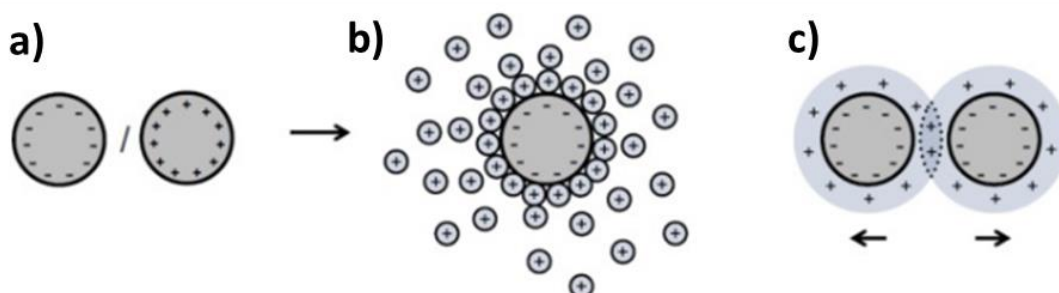


Figura 11: Estabilização de dispersões de nanopartículas: Força de van de Waals (a) nanopartículas com carga positiva ou negativa (b) formação de camada dupla eletrostática (c) repulsão eletrostática para atingir estabilidade coloidal.⁶⁸

Os géis também podem ser obtidos por meio de reações de polimerização, formando sistemas com longas cadeias poliméricas e uma rede contínua entre o líquido. Na sua preparação, frequentemente são usados materiais precursores com um elemento metálico rodeado por vários ligantes, os chamados alcóxidos metálicos, com fórmula $M(OR)_n$.^{65,68}

Um alcóxido compreende um ligante decorrente da remoção de um próton de um grupo hidroxila de um álcool (OR), no qual R é um alquil (substituinte orgânico). Na maioria dos casos, fornecem uma fonte adequada para monômeros "inorgânicos" sendo solúveis em solventes comuns. Outra vantagem de sua rota, é facilidade em

monitorar as reações de hidrólise e condensação por meios químicos e não pela química de superfície ou coloides. Grupos alcóxidos fazem os átomos metálicos serem susceptíveis à ataques nucleofílicos.^{65,70}

Os precursores mais amplamente estudados para síntese de titânia e sílica são os alcóxidos de titânio e silício, como por exemplo, butóxido de titânio, tetraetilortossilicato (TEOS) e tetrametilortossilicato (TMOS).⁷¹

Os processos sol-gel são relativamente mais complicados em relação a outros sistemas similares com materiais a base de sílica. Os metais de transição apresentam uma natureza química singular resultando em uma maior probabilidade de alteração na geometria, número de coordenação e prováveis mecanismos reacionais.⁷²

As reações de hidrólise e condensação envolvidas no processo podem ocorrer da seguinte forma:

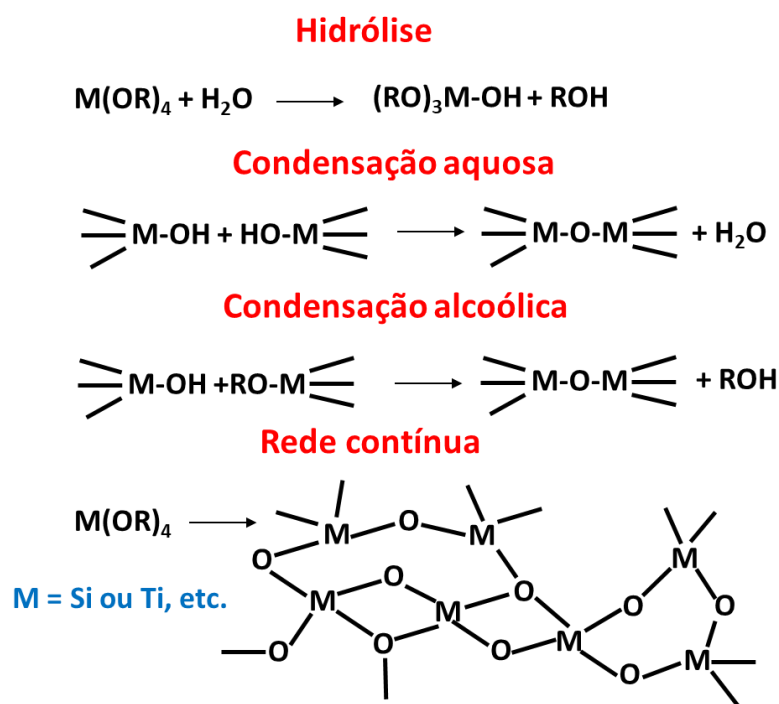


Figura 12: As reações de hidrólise e condensação para o processo sol-gel in situ. Adaptada de [73].

Alcóxidos de metais são ácidos de Lewis mais fortes, logo um alto caráter eletropositivo. A sua natureza química singular confere a possibilidade de variação de geometria e número de coordenação, sendo assim, uma maior versatilidade se comparado aos estados de transição, intermediários e prováveis mecanismos reacionais. Para rotas baseadas em alcóxidos de titânio são observadas a formação de precipitação ao decorrer da reação de hidrólise, pois apresentam uma maior

reatividade (constante de hidrólise em aproximadamente 10^5 vezes maior) do que alcóxidos de silício. Portanto, a obtenção de géis homogêneos e deposição controlada de titânia sobre materiais de suporte são dificultadas. Para este fim, são fundamentais o emprego de estratégias que controle a reatividade e cinética na presença de água, tais como considerar os parâmetros envolvidos e alteração de precursores com ligantes bidentados ou mais volumosos.⁷²

Os parâmetros químicos discutidos a seguir influenciam nos possíveis mecanismos das reações de hidrólise e condensação. À vista disso, o seguimento de uma metodologia ideal com uma melhor adaptação da textura e as propriedades de sol-gel dever ser compreendido detalhadamente.

a) tipo de precursor: Os materiais precursores escolhidos devem ser solúveis no meio de reação e ter uma considerável reatividade para formação do gel. Para coloides estáveis, como mencionado anteriormente, forças repulsivas influenciam o estado de gelificação, cujo alcance é realizado com o aumento da carga superficial. Ou seja, pela protonação e desprotonação de grupos que se encontram na superfície das partículas. Sendo assim, a sua magnitude dependerá diretamente da constante de dissociação do ácido ou base e do pH da solução.

b) tipo de solvente: Um solvente pode ser fundamental para homogeneizar a mistura de reação em sistemas à base de alcóxido, principalmente no início da reação. As taxas de reação e estrutura do gel são influenciadas pela polaridade, momento de dipolo, viscosidade, comportamento prótico ou aprótico.

c) Tempo de reação: Geralmente sugere-se que a formação do gel ocorra lentamente para criar uma estrutura uniforme e mais resistente. A aceleração de uma reação que deveria acontecer em tempos curtos pode resultar na formação de precipitados, em oposição a rede contínua. Assim, o gel torna-se opaco e fraco ou poderia não ser formado.

d) temperatura: O aumento da temperatura acelera a cinética química das reações envolvidas. A gelificação ocorre de forma lenta (semanas ou meses) em temperaturas muito baixas. Portanto, este parâmetro deve ser controlado para otimizar o tempo de reação.

e) Agitação: Durante a etapa de gelificação as reações químicas ocorrem continuamente. A agitação poderia impedir a formação de domínios microscópicos e macroscópicos na rede do gel.

f) pH: A sensibilidade ao pH é observada para qualquer sistema coloidal que envolva água.

f) Catalisadores: A aceleração de uma reação química acontece na presença de um catalisador. Como mencionado acima, a química sol-gel é sensível ao pH, uma vez que os ácidos (H^+) e bases (OH^-) são catalisadores. A escolha destes irá determinar a fase final da estrutura e morfologia de um gel. Os mecanismos de reação para catálise ácida e básica são muito diferentes.

No caso de alcóxidos de silício, por exemplo, apresentam baixa reatividade, ademais, a taxa de reação mínima para hidrólise está em pH 7 e para condensação em aproximadamente pH 4,5.^{69,74}

Em condições de $pH < 5$, são amplamente usadas para preparação de géis, pois favorecem o desenvolvimento de espécies de sílica lineares ou fracamente ramificadas. O estado de gelificação e agregação é marcado por um emaranhado, sendo a condensação uma etapa predominante na taxa de reação (Fig. 13 e 14). De maneira oposta, para $pH > 5$, a hidrólise é preeminente e suas espécies são rapidamente consumidas pela condensação mais rápida. Sob condições fortemente alcalinas, há prevalência de espécies aniônicas. Deste modo, a taxa de clivagem ou redissolução de partículas de Si-O-Si é alta. As estruturas formadas são mais fechadas e altamente ramificadas. Aglomerados são formados na etapa de gelificação que se condensam para formar uma estrutura 3D mais porosa, em virtude do espaço livre entre as partículas. Em consequência, esta condição tem ganhado interesse para metodologias com materiais precursores de alcóxidos de silício ou de metais de transição, a título de exemplo, as partículas esféricas monodispersas de SiO_2 baseadas no clássico método de Stober.^{67,69}

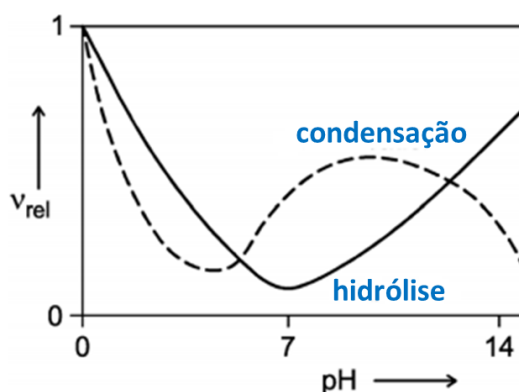


Figura 13: Influência do pH nas taxas relativas de hidrólise e condensação de $Si(OR)_4$.⁶⁹

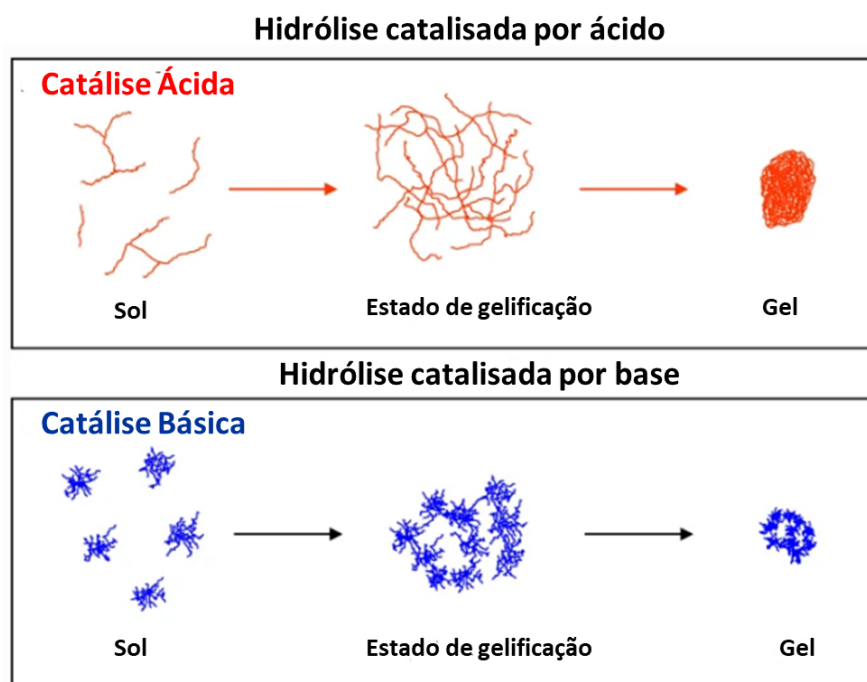
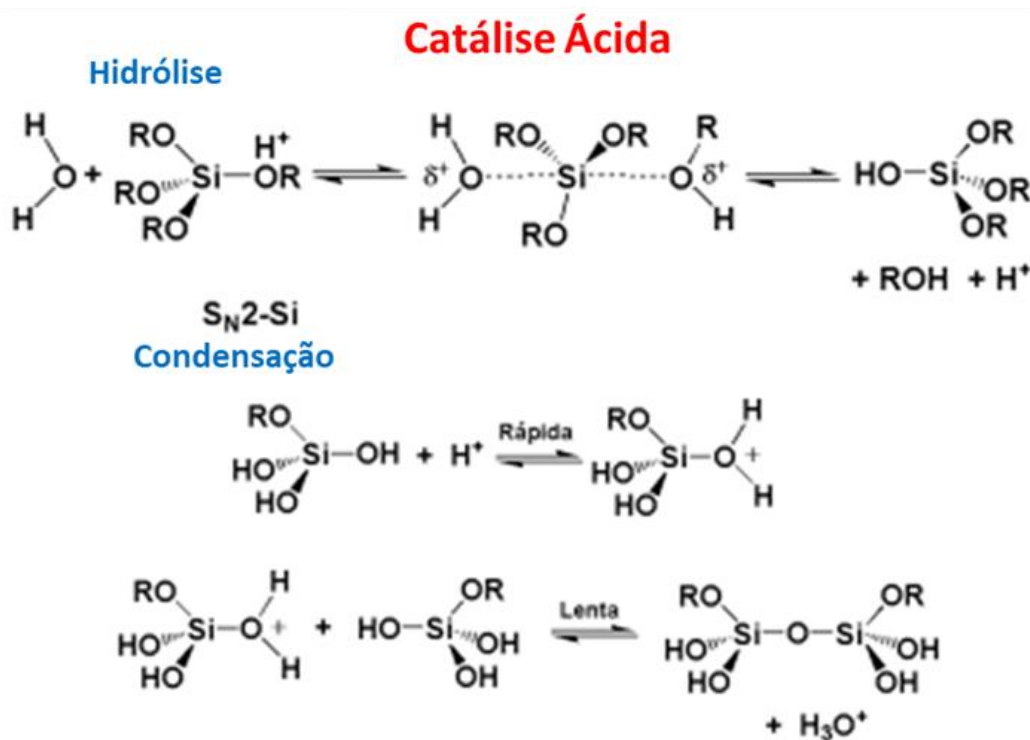


Figura 14: Mudança na estrutura inorgânica de um sol para gel a partir de uma hidrólise catalisada por ácido ou base.⁶⁷

Mecanismos sugeridos para as reações de hidrólise e condensação em condições ácidas e básicas (Fig. 15) são baseados em reações específicas de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2).



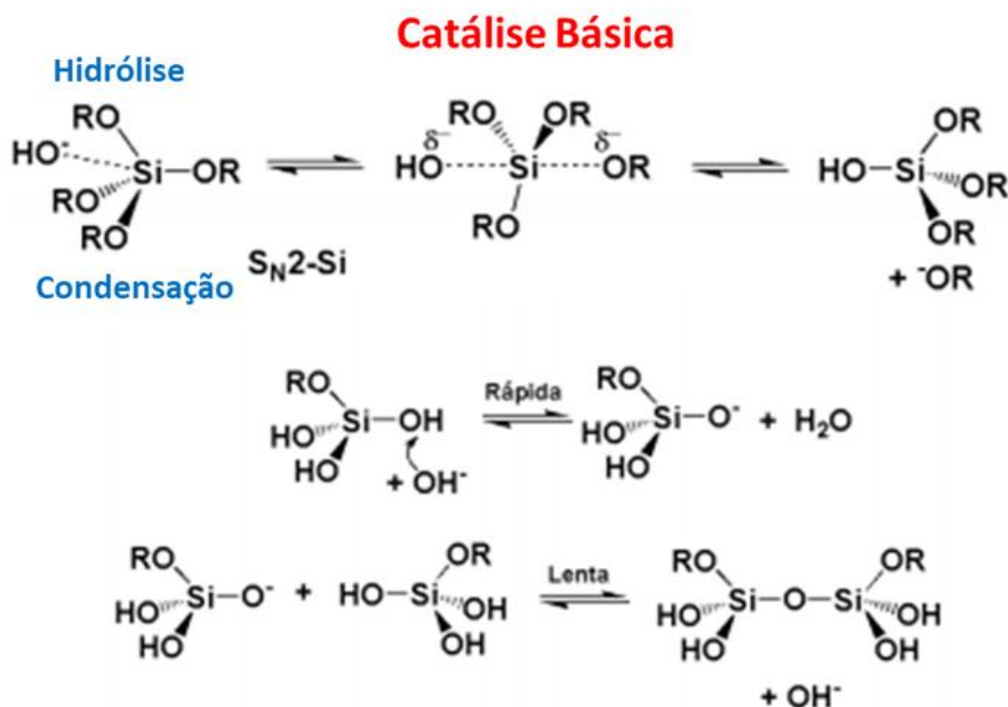


Figura 15: Mecanismos sugeridos para hidrólise e condensação de alcóxidos de silício usando catalisadores ácidos e básicos.⁷²

1.6.1 Secagem

No estágio de gelificação, os géis monolíticos bifásicos são conservados em temperatura ambiente até o momento em que se soltam das paredes do substrato. A eliminação da fase líquida por meio da secagem direciona ao alcance de um sólido poroso mantendo a sua estrutura original. Este procedimento pode ser realizado de várias formas:

- a) Pela evaporação lenta (alguns dias ou semanas) em temperatura e pressão ambientes gerando um produto final chamado de xerogel.
- b) Pelo processo supercrítico criando o aerogel.
- c) Por liofilização, obtendo o criogel.⁷⁵

1.7 Aerogel

A história dos aerogéis foi iniciada no século 20, no qual cientistas notaram que o líquido nos poros de um gel poderia ser substituído por gás. Porém, a limitação da tecnologia para secagem por evaporação não possibilitou este feito, em razão da forte tensão superficial das interfaces líquido-vapor.⁷⁶

Em 1931, Kistler obteve a primeira preparação com êxito sem colapso da rede de um aerogel de SiO_2 por secagem supercrítica. Desde então, essa classe de

materiais tem sido preparada por diversos precursores orgânicos, inorgânicos ou combinações capazes de formar uma rede 3D estáveis incluindo óxidos metálicos, biopolímeros, calcogenetos, carbono, algumas resinas, entre outros, em um solvente adequado.⁷⁷⁻⁷⁸

Até o momento, qualquer material derivado da metodologia sol-gel com baixa densidade, majoritariamente mesoporoso (diâmetro de poros entre 2-50 nm) é classificado como aerogel. Contudo, isto é controverso à definição da IUPAC para este material, em virtude da definição “gel composto de um sólido microporoso em que a fase dispersa é um gás”. Visto que tal descrição confere à microporos (< 2nm), abrangendo outros materiais, como zeólitas e sílica microporosa. Alguns autores na literatura também incluem uma outra ordem, os materiais macroporosos (> 50 nm), apesar do termo geral “espuma de célula aberta ou esponja” ser mais propício para esta circunstância.⁷⁹⁻⁸⁰

Smirnova et al.⁷⁸ sugerem uma possível elucidação para esta questão que se fundamenta nas etapas de síntese: “Um aerogel é uma rede coloidal ou polimérica não fluida aberta, formado por partículas ou fibras fracamente compactadas no qual há expansão do seu volume por um gás, logo formando uma rede de baixa densidade e alta área de superfície específica. São comumente desenvolvidos a partir da eliminação dos agentes de intumescimento da fase gel sem diminuição do volume ou compactação da rede”.

Os aerogéis se destacam por suas propriedades físicas devido ao arranjo especial de sua estrutura de rede (Fig.16), como alta porosidade (>90% v/v), tamanho de poro pequeno, altas áreas de superfície específicas (até ou além de 1000 m² g⁻¹), baixa densidade, baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, baixo índice de refração e baixa velocidade do som.⁷⁹⁻⁸⁰

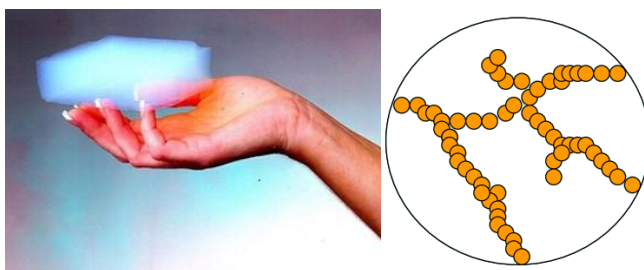


Figura 16: Imagem representativa de um aerogel monolítico e da sua estrutura interna tridimensional. Adaptada das referências [67] e [81].

Sendo assim, há no mínimo dois graus de liberdade para alcançar um aerogel: o material de partida e o seu processamento após a concepção da fase gel. Podem ser sintetizados sob qualquer forma, para isso é realizada uma escolha adequada do molde de preparação com uma superfície lisa para obtenção de um aerogel monolítico livre de trincas. Geralmente, moldes de teflon e polipropileno são mais usados do que os de vidro. A interação do molde com a fase sol e depois da gelificação deve ser evitada para que não haja fixação do alcogel na sua superfície dificultando a sua separação.^{78,82}

Dependendo da sua composição química, podem se estender para materiais flexíveis, rígidos, hidrofílicos ou hidrofóbicos. Bem como serem elaborados em formatos como monólitos, grânulos, partículas, fibras e pó. A possibilidade da inserção de nanomateriais nos aerogéis para criação de compósitos amplificou as suas propriedades funcionais para aplicações na fotocatalise, drug delivery, engenharia de tecidos, isolamento térmico e de som, entre outros.^{77, 82-83}

1.7.1 Secagem supercrítica

Dependendo do tipo e da estabilidade mecânica dos géis, variados processos de secagem podem ser usados.⁷⁸ Uma técnica de secagem convencional é a secagem supercrítica com CO₂. Este gás é mais usado uma vez que apresenta o ponto supercrítico em condições amenas (31 °C e 7,4 MPa) comparados a outros fluidos (Tabela 2).

A secagem impossibilita o aparecimento de um menisco de vapor líquido devido à tensão superficial, um gradiente de pressão capilar que regressa no decorrer do esvaziamento dos poros dos géis podendo levá-los ao colapso. Para suprimi-la, é essencial tornar este líquido em fluido supercrítico, logo, com a tensão superficial nula.

Praticamente, para secagem do gel protegendo a sua rede altamente porosa, é aplicada a transição líquido-gás no qual decorre além do ponto crítico de uma substância. À alta temperatura e pressão, o líquido sofre transição para o fluido supercrítico, de maneira que não exceda a fronteira das fases líquido-gás. O solvente transforma de fluido supercrítico imediatamente para gás após uma diminuição da pressão no sistema, resultando em uma rede tridimensional porosa e de alta área superficial (Fig.17).^{75,77}

Tabela 2: Parâmetros do ponto crítico de fluidos comuns.⁷⁵

Fluido	Fórmula	T _c (° C)	P _c (MPa)
Água	H ₂ O	374,1	22,04
Dióxido de carbono	CO ₂	31,0	7,37
Freon 116	(CF ₃) ₂	19,7	2,97
Acetona	(CH ₃) ₂ O	235,0	4,66
Óxido nitroso	N ₂ O	36,4	7,24
Metanol	CH ₃ OH	239,4	8,09
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243,0	6,3

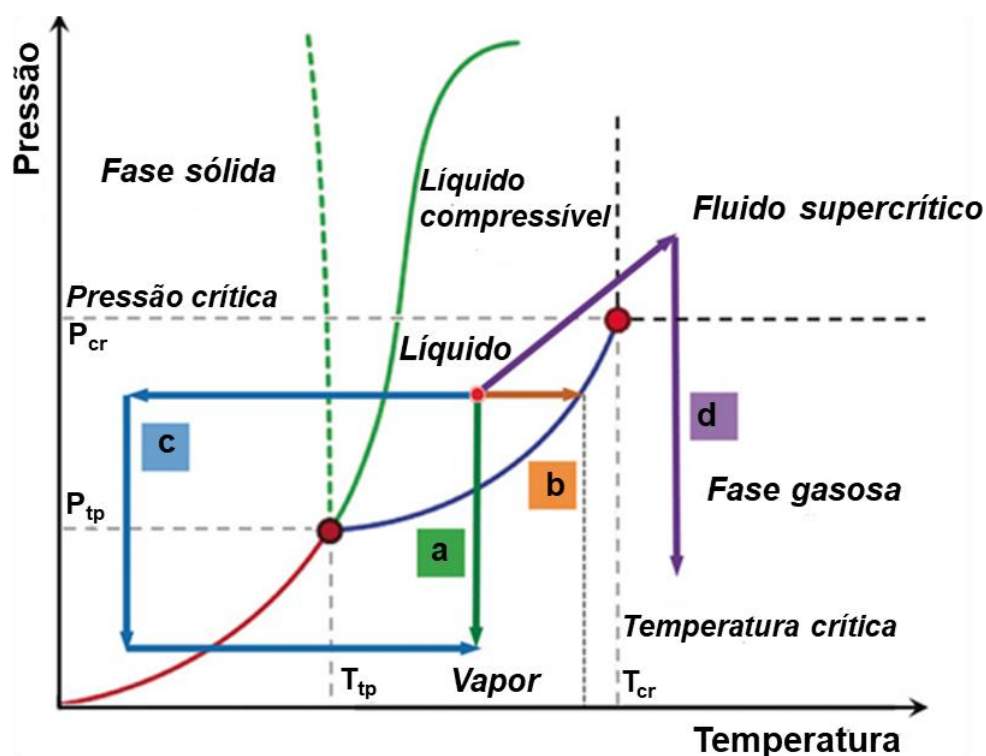


Figura 17: Possíveis vias de pressão-temperatura para eliminar o fluido dos poros: a) secagem a vácuo b) secagem em estufa; c) liofilização e d) secagem supercrítica.⁷⁹

1.8 Aerogéis de óxidos metálicos

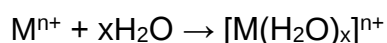
Os aerogéis mais amplamente estudados e aplicados são baseados em óxidos metálicos. Esta é uma numerosa classe, no qual compreende todas as espécies contendo principalmente ligações metal-oxigênio.

Várias metodologias versáteis são reportadas na literatura para o desenvolvimento de um aerogel à base de óxido. Resumidamente, o tradicional método sol-gel (TS) devido ao trabalho pioneiro de Teichner em 1968, para preparar aerogel de sílica a partir de precursor e solventes orgânicos. Uma alternativa mais convencional e priorizada é baseada em alcóxidos de metais, como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , entre outros. Como citado anteriormente, a transição sol-gel é resultada por reações de hidrólise e condensação.

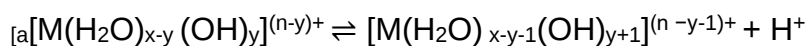
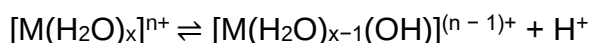
A preparação de óxidos de aerogéis não é simples em consequência a taxa excessivamente alta de condensação e hidrólise. Para um melhor controle, Gash e colaboradores desenvolveram um método usando a adição de epóxido (EA) como catalisador suave capaz de possibilitar a formação de géis até mesmo a partir de sais inorgânicos como precursor, consistindo no processo químico de reações de hidratação, hidrólise e condensação.

Sob condições ácidas, o epóxido reage lentamente com o íon hidrogênio favorecendo a condensação, dado que esta depende fortemente do valor de pH. As demais reações (hidratação e hidrólise) são relativamente simples e fáceis de monitorar.

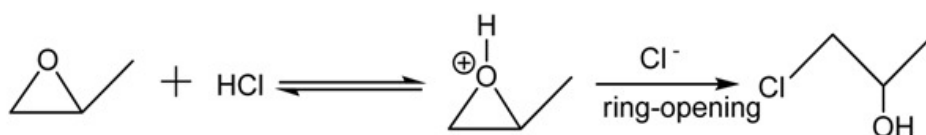
A reação de hidratação é iniciada por um sal metálico e água formando um íon hidratado.



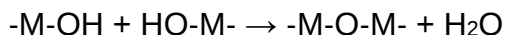
Em seguida, reações de hidrólise ocorrem espontaneamente, produzindo íons hidrogênio e tornando a solução parcialmente ácida.



Tomando como exemplo o óxido de propileno e ácido clorídrico, o epóxido não pode aumentar o valor do pH rapidamente, diferente de um álcali. Neste aspecto, consome lentamente o íon hidrogênio no decorrer de uma reação de adição nucleofílica de abertura do anel. Deste modo, após a adição do epóxido, o equilíbrio da hidrólise produz álcool.



Por último, a condensação da desidratação ocorre de forma rápida, já que é facilitada pelo epóxido, formando ligações de diferentes íons hidroxilados com oxigênio (M-O-M).



Em suma, este processo é semelhante ao conhecido método sol-gel, as partículas sol são formadas, reticuladas e auto-organizadas em uma rede de gel. A vantagem é que o epóxido leva a uma taxa relativamente baixa de hidrólise e condensação (principalmente para a taxa de condensação), em consequência da conservação deste sistema em pH baixo durante um longo tempo.⁸⁴

1.9 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea se resume na conversão de energia solar em energia química. Essa tecnologia tem sido conhecida por sua proeminência para solucionar problemas globais relacionados ao consumo de combustíveis fósseis, desenvolvimento da economia, poluição ambiental e as crises de energia.⁷⁶ Além disso, outra vantagem é na degradação de poluentes pela formação de espécies reativas de oxigênio (ROS).⁸⁵

Neste campo de pesquisa, tratam como conceito de acordo com a IUPAC, a mudança de uma reação química ou o seu início devido à existência de um fotocatalisador que absorverá luz, seja radiação ultravioleta, visível ou infravermelha e assim, ocorrendo transformações químicas dos componentes da reação. Seguidamente, interações entre o estado excitado do fotocatalisador e os componentes da reação produzem intermediários. No término de cada ciclo pode acontecer a sua regeneração.⁸⁶

O desafio se concentra no desenvolvimento de fotocatalisadores com eficácia para coleta mais ampla da luz solar e suceder reações redox. Com o desenvolvimento de diferentes rotas de sínteses, as alternativas para este fim foram ampliadas usando fotocatalisadores baseados em óxidos, sulfetos, nitretos e fosfatos metálicos até outros tipos isentos de metais e polímeros. Geralmente, o desempenho fotocatalítico depende da absorção de luz, tamanho e forma da partícula do fotocatalisador, separação, migração de carga e potencial redox de superfície.

Normalmente, fotocatalisadores na forma de pós em nanoescala apresentam uma eficiência satisfatória devido suas altas áreas de superfície no qual proporcionam

sítios mais ativos e a diminuição da migração de carga. Contudo, ainda apresentam algumas limitações na prática, como tendência para aglomeração, gestão da reciclagem complicada e a sua dispersão pode ocasionar toxicidade para células humanas e animais.

À vista disso, desde os trabalhos pioneiros de Kistler, fotocalisadores monolíticos de aerogel têm atraído interesse como candidatos para adsorção/absorção, catalisadores heterogêneos ou suporte de catalisador para várias reações devido a sua área de superfície específica elevada, porosidade, propriedades estruturais e recuperabilidade altamente macroscópica.

Até o momento, vêm sendo empregados em reações catalisadas em sistemas líquido-sólido e gás-sólido como perspectiva para proteção ambiental, aplicações na energia e síntese orgânica (oxidação parcial, epoxidação, nitroxidação e hidrogenação).

Como o suporte realiza um papel essencial para catalisadores, o emprego de materiais com propriedades ajustadas é altamente relevante. A metodologia sol-gel permite novas possibilidades versáteis para controlar a textura, composição, e homogeneidade a partir de um nível molecular. Além disso, a incorporação de outros componentes na matriz do aerogel possibilita reações catalíticas específicas.^{76,85-89}

1.10 Mecanismo fotocatalítico

O mecanismo geral para esclarecer a fotocatalise heterogênea ainda não está totalmente compreendido. Na literatura, ainda podem ser encontradas discordâncias sobre a questão. De modo geral, para materiais semicondutores, o mecanismo de operação pode se basear em três etapas: 1) a formação de pares elétron-buraco fotogerados, 2) transporte de elétrons na interface e 3) reações químicas para converter intermediários redox primários em produtos finais.

Inicialmente, a fotoexcitação de um semicondutor inorgânico (TiO_2 por exemplo) ocorre pela absorção de fótons (Fig.18), os elétrons são excitados do nível de energia mais alto ocupado por elétrons, chamado banda de valência (BV), para a banda de condução (CB), o nível de energia mais baixo com nenhum elétron no estado fundamental. Ambas as bandas estão separadas energeticamente por uma região chamada de “band gap”.

Neste contexto, o processo de absorção só ocorre se a energia dos fótons incidentes for igual ou superior comparado ao bandgap de energia (E_g). A formação

de pares elétron-buraco ocorre durante a excitação das transições interbandas. Estes portadores de carga podem se recombinar mediante processos de relaxação e assim, liberar energia na forma de luz ou calor. Pode ocorrer uma migração deles para a superfície do material semiconductor e desta forma, permitir o desencadeamento de reações redox. Além disso, a redução de compostos químicos pode ser promovida pelos elétrons foto-excitados na banda de condução, como também ocorre desencadeamento de espécies oxidativas na banda de valência formadas por buracos eletrônicos.⁸⁹⁻⁹⁰

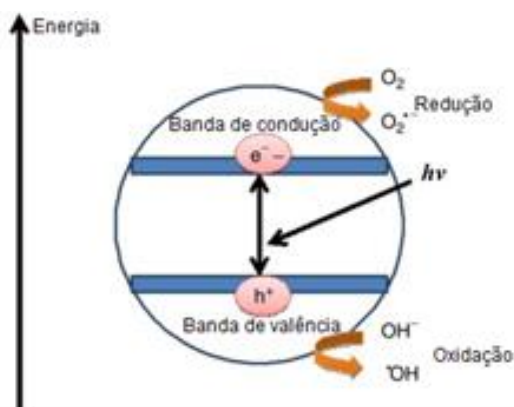


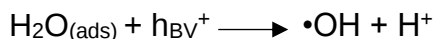
Figura 18: Ilustração esquemática dos processos fotocatalíticos baseados em semicondutores.⁹¹

As equações a seguir se referem as principais reações que ocorrem a partir da irradiação do dióxido de titânio com a formação de várias espécies de alta reatividade e radicais hidroxila:

Fotoativação do semiconductor:



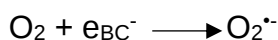
Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



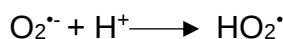
Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do TiO₂:

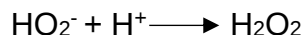
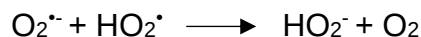


Formação do íon radical superóxido:

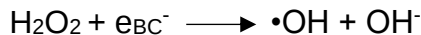


Formação de peróxido de hidrogênio:

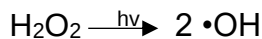




Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio após irradiação (fotólise):⁹²⁻⁹³



Os potenciais redox e a *band gap* de um fotocatalisador são fatores fundamentais para monitorar a excitação de elétrons fotoinduzida. Semicondutores com intervalos de banda estreitos são sugeridos como mais promissores para a coleta de luz, porém normalmente são incompatíveis com o potencial redox para determinadas aplicações.

A energia de band gap estabelece qual material semiconductor pode ser ativado pela luz em diferentes comprimentos de onda. A Figura 19 representa as posições de banda de valência e condução para vários tipos de materiais semicondutores.

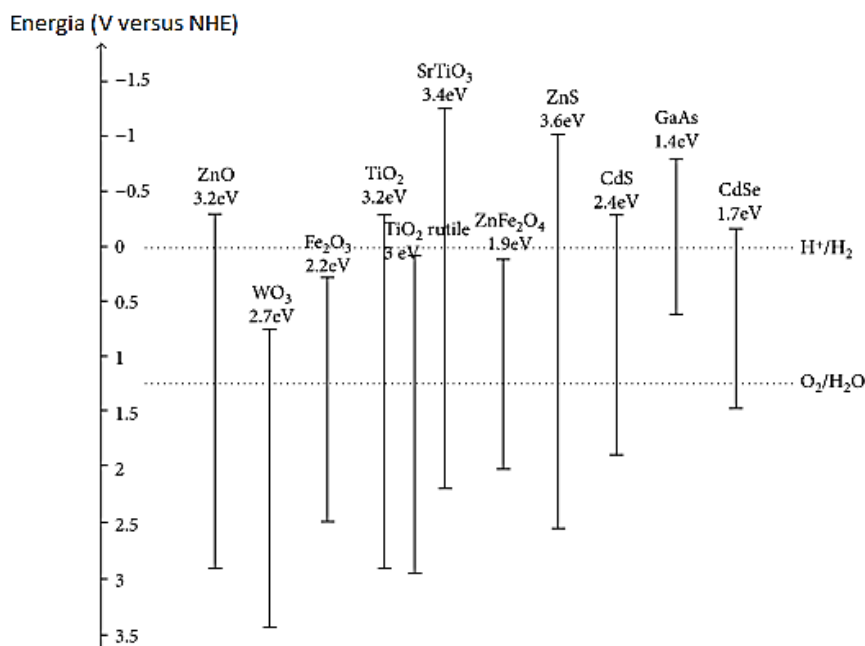


Figura 19: Posição da band gap para diferentes semicondutores.⁹⁴

Diante disso, semicondutores como TiO_2 são ajustados para fotocatalise devido ao controle definido do espaçamento entre as bandas, a energia necessária ($h\nu$) para ativá-lo é aproximadamente 3,2 eV para a fase anatase. Portanto, podem utilizar apenas luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda menor que 388 nm, que

corresponde menos de 5% da energia total do sol (a luz solar abrange 5% UV, 43% visível e 52% infravermelho).

Ao decorrer do processo fotocatalítico, a capacidade de absorção de luz dos fotocatalisadores é um dos fatores determinantes que induz a eficiência geral. O comprimento de onda da luz que pode ser absorvida é dado pelos intervalos da banda de valência e condução, conforme a equação (14).

$$\lambda = \frac{hc}{h\nu} \quad (14)$$

λ : comprimento de onda (nm);

h : constante de Planck = $4,136 \cdot 10^{-15}$ eV.s;

c : velocidade da luz = $2,998 \cdot 10^8$ m/s;

$h\nu$: energia de ativação necessária do TiO_2 = 3,2 eV.

Para aumentar a eficiência fotocatalítica do semiconductor, uma particularidade em que deve haver pesquisa sobre este campo é a ampliação do uso da radiação solar (visível e infravermelho). Nas últimas décadas, esforços constantes foram realizados para modificar a estrutura das bandas incluindo desenvolvimento de novos catalisadores, dopagem com íons metálicos e/ou íons não-metálicos, entre outros.⁹⁵

Além dos aerogéis mencionados anteriormente, uma abordagem inovadora exclusivamente fotônica reportada na literatura é baseada na incorporação de elementos terras-raras para captação de luz via emissão de *up-conversion*, assim a resposta fotocatalítica é estendida para materiais com grande band gap, como o TiO_2 .

A Fig. 20 representa o espectro de irradiância solar incidente padrão AM 1.5G (média anual usada em painéis solares na indústria solar) juntamente as principais bandas de absorção de íons terras-raras (Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+}). Além disso, a posição da *band gap* do TiO_2 e Fe_2O_3 , como exemplo, utilizados no método chamado *water splitting*, no qual consiste na separação de moléculas de água gerando $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$. Nesse caso, a conversão de luz na faixa NIR para UV-vis ocorre por processos de transferência de energia por emissão de *up-conversion*, aumentando a radiação UV que alcança o semiconductor empregado.

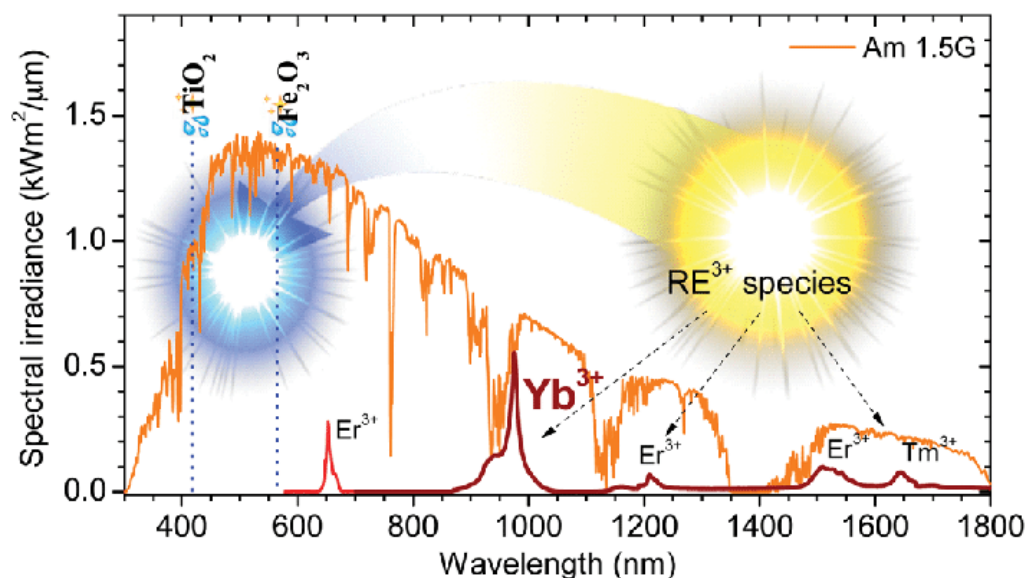


Figura 20: Espectro padrão de irradiação solar (AM 1.5G), juntamente a posição de band gap do TiO_2 e Fe_2O_3 e as principais bandas de absorção dos íons terras-raras Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} .⁹⁶

Ullah e colaboradores⁹⁷ relataram a incorporação de TiO_2 com partículas $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ com emissão intensa de conversão ascendente energia por um método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas. Variando o tempo de tratamento da síntese e a concentração do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) foi possível controlar a morfologia (nanopartículas esféricas e microbastões) e a fase cristalina (cúbica e hexagonal) das partículas.

A emissão na região UV (345 nm, 361 nm) foi usada para fotoexcitar nanocristais da fase anatase do TiO_2 e degradar corantes em água por mecanismos de fotocatalise. Como resultado, sob a irradiação de um laser de 980 nm para excitar as partículas de terras-raras, 50% do corante azul de metileno (MB) foi degradado em 5 h e cerca de 70% do corante cristal violeta (CV) degradado após 14 h. Este sistema foi considerado eficiente para a coleta da luz solar ampliando a faixa espectral para aplicações fotoquímicas e fotoelétricas.

Por essa razão, este trabalho foi uma motivação para propor uma nova série fotocatalítica apresentada neste capítulo consistindo em um compósito formado pelo aerogel como material de suporte para o fotocatalisador TiO_2 e partículas microbastões em diferentes concentrações (Fig. 21).

Na literatura, diferentes metodologias são usadas para preparação das UCPs apresentando vantagens e desvantagens, como co-precipitação,⁹⁸ hidrotérmica,⁹⁹ decomposição térmica¹⁰⁰ e métodos assistidos por microondas.¹⁰¹

Para resultar em boa cristalinidade em temperaturas mais baixas e menos defeitos de cristal, geralmente é usado o método hidrotérmico para síntese de fotocatalisadores TiO_2 /UCPs. Porém, o grande desafio é que requerem aquecimento prolongado de 12 a 24h na síntese⁹⁹ ou dificuldade para monitoramento das condições em menor tempo e crescimento dos cristais.¹⁰²

Uma alternativa promissora e eficaz é a abordagem baseada em microondas para síntese de UCPs. Dentre as vantagens incluem a preparação em curto tempo, em razão da cinética de reação mais rápida, baixo gradiente térmico e aquecimento uniforme.¹⁰¹

Portanto, os parâmetros da síntese deste trabalho foram otimizados para controlar a morfologia, tamanho e fase cristalina das partículas e estudar a sua intensa emissão de *up-conversion* para potencial uso em fotocatalise conduzida por NIR, juntamente ao fotocatalisador TiO_2 .

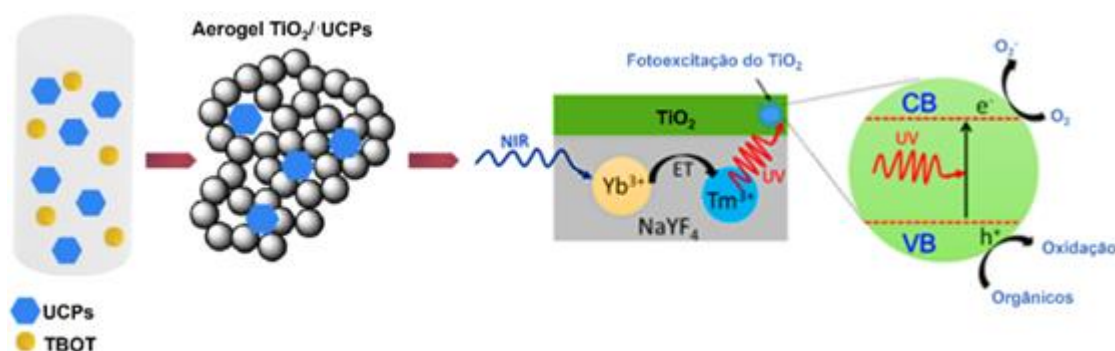


Figura 21: Esquema da fotocatalise baseada em NIR do sistema aerogel TiO_2 /UCPs.

1.11 Fotocatalisador TiO_2 – propriedades físicas, eletrônicas e estruturais

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, é o semicondutor mais amplamente utilizado como fotocatalisador, nas áreas de energia e meio ambiente devido ao seu baixo custo, alta estabilidade química, alto potencial foto-oxidativo, resistência à fotocorrosão e natureza não-tóxica.

Apresenta-se na forma de um pó branco ultrafino nanométrico. Por quase 100 anos, a maior parte foi sintetizada a partir do mineral ilmenita, FeTiO_3 , usando o processo de “sulfato” ou “cloreto”.

Embora exista uma porção considerável de polimorfos de TiO_2 reportados na literatura, as três fases distintas e de maior importância são: anatase (fase tetragonal), rutilo (fase tetragonal) e brookita (fase romboédrica), cuja eficiência da atividade fotocatalítica é dependente destas fases (Fig. 22). A estrutura cristalina e o arranjo espacial são específicos, mas em geral, se baseiam em octaedros ligeiramente distorcidos de Ti^{4+} coordenados a seis ânions O^{2-} . Ao passo que, a anatase apresenta octaedros TiO_6 compartilhando face, na rutilo compartilham um vértice.¹⁰³⁻¹⁰⁸

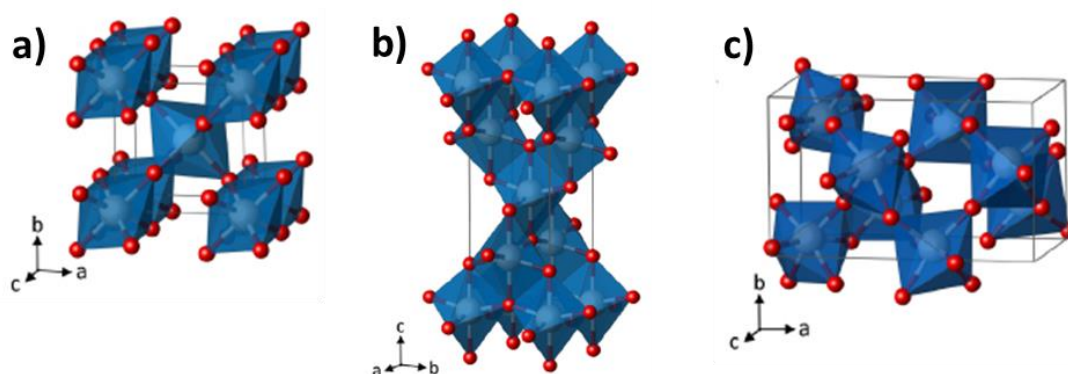


Figura 22: Estruturas cristalinas de TiO_2 : a) rutilo, b) anatase e c) brookita.¹⁰⁵

Dentre os polimorfos, a fase rutilo é a mais quimicamente estável, porém com menor atividade fotocatalítica. Enquanto a fase anatase e brookita são metaestáveis e podem transformar-se em rutilo sob pressão, calor ou outras condições. A ordem crescente da estabilidade termodinâmica das três fases é determinada por medidas calorimétricas seguindo a sequência: rutilo > brookita > anatase, sendo que a anatase poderia ser transformada diretamente para rutilo ou para brookita, e em seguida, para rutilo.^{104-105,107}

Tratamentos térmicos podem envolver transformações das fases. Em temperaturas mais baixas (600°C), a mudança entre anatase e rutilo pode ser reversível, porém após 720°C em 3,5h, há transformação completa. Sugerem que essa modificação seja consequente da dependência da estabilidade termodinâmica das partículas.¹⁰⁸

O fotocatalisador TiO_2 mais amplamente usado comercialmente para aplicações ambientais é o Degussa P25, uma mistura das fases anatase (~ 75%) e rutilo (~ 25%). Contudo, diferentes métodos de preparação para melhorar o desempenho deste material têm ganhado um maior destaque.⁹⁴

Tabela 3: Propriedades Degussa P25.¹⁰⁹

Fase TiO ₂	Área de superfície BET (m ² g ⁻¹)	Tamanho do cristalito (nm) ^a	Tamanho hidrodinâmico (nm) ^b	Tamanho da partícula (nm) ^c	Potencial Zeta (mV) ^d
Anatase	62	22	236	21	35 (± 5)
Rutilo	31	34	193	35	42 (± 3)

[a] Valores calculados a partir do DRX e da equação de Debye-Scherrer. [b] Medido por um espectrômetro de espalhamento de luz eletroforética. [c] Medido por TEM, com média de pelo menos 500 partículas. [d] Medido em pH 3.

Cristais de anatase uniformes apresentam área de superfície e concentração de vacâncias de oxigênio (O_vs) maiores em comparação à rutilo, ocasionando em locais mais ativos e maior desempenho para separação de carga, respectivamente. Por estas vantagens é que a fase anatase pode ser considerada com maior fotoatividade.¹¹⁰

Zhang e colaboradores¹¹¹ relataram que a preparação das fases cristalinas de TiO₂ por métodos convencionais resulta na anatase com tamanho entre 6 à 30 nm, a rutilo na forma de bastão com tamanho acima de 35 nm. Enquanto a brookita é a fase menos estudada, uma vez que é difícil a sua obtenção em fase pura. A redução do tamanho da partícula foi uma alternativa para aumento da fotoatividade. Com este propósito, é alcançado um fenômeno chamado de confinamento quântico, no qual o *band gap* entre a banda de valência e a banda de condução se torna maior. Embora ainda há questões controversas na literatura sobre tal efeito.¹¹²

Xu e colaboradores¹¹³ investigaram a influência do tamanho da partícula na degradação do corante azul de metileno em uma suspensão. Os resultados deste estudo sugeriram que a taxa de adsorção do corante e a atividade fotocatalítica do material preparado aumentaram à medida que o tamanho da partícula fosse menor que 30 nm. Logo, para este estudo, a fase anatase foi considerada a melhor candidata para aplicações fotocatalíticas.

A diferença do arranjo espacial das três fases leva a uma distinção nas propriedades eletrônicas, ou seja, na energia de *band gap*. Correspondem sobretudo em bandas de condução (CB) e bandas de valência (VB) com dominância dos estados de Ti_{3d} e O_{2p}, por essa ordem. A fase anatase pode apresentar *band gap* indireto, em

oposição a brookita e rutilo que exibem *band gap* direto. Porém, defeitos pontuais do tipo vacâncias de oxigênio ($V_{O\cdot}$), íons de titânio intersticiais (Ti^{3+}) e íons substituídos, são encontrados nestes materiais. A propriedade fotocatalítica, transporte de massa e condução elétrica são afetados consideravelmente por defeitos intrínsecos (vacâncias e íons intersticiais) de materiais cristalinos (Fig. 23). Novos estados eletrônicos chamados de estado de defeitos são criados pelos defeitos pontuais, por essa razão, o TiO_2 é classificado como um semicondutor do tipo n.^{110,112}

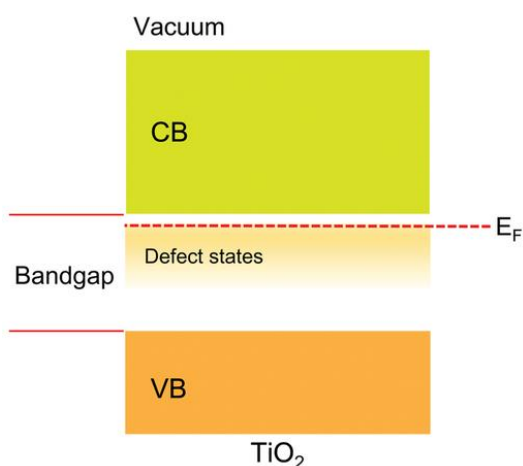


Figura 23: Diagrama esquemático da estrutura eletrônica do TiO_2 .¹¹⁰

1.12 Limitações do uso do TiO_2 como catalisador

Apesar das vantagens do TiO_2 , ainda apresenta limitações para a sua aplicação, como:

a) Conversão da fase anatase para rutilo

Como citado anteriormente, as fases do TiO_2 apresentam desempenhos fotocatalíticos distintos. Na formação de filmes, geralmente é encontrada a fase anatase. Sob uma perspectiva estrutural, há maior facilidade para arranjo da estrutura de um octaedro de TiO_6 de curto alcance com uma organização molecular menos restrita quanto a rutilo. Termodinamicamente, a recristalização mais rápida da anatase pode ser associada à menor energia livre de superfície deste polimorfo, apesar da menor energia livre de Gibbs do rutilo.

A fase anatase se torna irreversivelmente em rutilo a partir de altas temperaturas. Porém, também é possível formar rutilo em condições próximas à temperatura ambiente. Dependendo destas condições, esse resultado provém de processos de nucleação e crescimento, dissociação-precipitação ou associação de ambos.

Por isso, o monitoramento das condições que afetam a cinética desta transformação tem interesse significativo, principalmente em temperaturas extremas para obtenção de fases monofásicas ou multifásicas.^{107, 114}

b) Tendência para agregação das partículas

Geralmente, os nanopós de titânia são mencionados como partículas não corrosivas ou agregados. Embora haja relatos contestáveis na literatura a respeito deste termo, sugerem que aglomerados sejam reportados como pós com ligações interpartículas fracas, mas que podem ser redispersas em um solvente adequado e agregados ou aglomerados rígidos são retratados como pós com partículas primárias ligadas por fortes forças de atração. O grau de agregação pode influenciar a adsorção de moléculas, espalhamento de luz, adsorção de fótons, dinâmica do portador de carga etc.

O fotocatalisador Degussa P25, por exemplo, apresenta grandes aglomerados com aproximadamente 1 μm , apesar dos tamanhos das partículas primárias variarem entre 5 à 50 nm.

Para formar dispersões estáveis, a quebra das ligações não é suficiente. São necessárias a geração de cargas na superfície das partículas para dificultar ou controlar o processo de reaglomeração. Quando grandes moléculas são adsorvidas na superfície das partículas, são formadas barreiras físicas entre elas e assim, ocorre a estabilização estérica. Portanto, a estabilização eletrostérica é alcançada pela união de mecanismos estéricos e eletrostáticos.

A determinação da estabilidade de dispersões coloidais é dada pela magnitude do potencial zeta (ζ), ou seja, uma função da carga superficial das partículas. A aglomeração é evidenciada em valores próximo a zero (ponto isoelétrico). Valores ideais para impedir a aglomeração são referenciados para mais de 30 mV ou menos de -30 mV, porém alguns fatores podem influenciar nesta resposta como, solvente, concentração dos íons, pH e grupos funcionais na superfície das nanopartículas.¹¹⁵⁻

116

c) Faixa fotocatalítica estreita ($\lambda < 400 \text{ nm}$) e habilidade de absorver somente uma pequena fração (<5%) da irradiação solar, no qual ocasiona em alta energia de band gap (anatase, $\sim 3,2 \text{ eV}$). A resposta óptica para a região do visível pode ser mudada sob uma mudança na eficiência fotocatalítica do TiO_2 .¹¹⁷

d) Recombinação de pares elétrons-buraco do TiO_2 fotoexcitado.

A recombinação de pares elétron-buraco é uma grande dificuldade encontrada em reações fotocatalíticas, dado que dissipa energia. Nesse processo, o elétron da banda de condução se desloca sem reagir com as espécies absorvidas ou reduzir a molécula de oxigênio. Na literatura, foi reportada após a excitação do elétron, a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} em 30 ps e uma taxa de 90% desses elétrons são recombinados em 10 ns. A fim de melhorar o desempenho fotocatalítico essa consequência deve ser retardada. Para isso, sugerem a dopagem de íons, heterojunção com acoplamento de semicondutores do tipo p e estruturas nanométricas.

No presente, tem ganhado interesse fotocatalisadores de TiO_2 com a fase mista (anatase + rutilo), como o Degussa P25, pois o efeito da recombinação é diminuído pelo efeito sinérgico dessa junção.¹¹⁸⁻¹¹⁹

e) Dificuldade de reuso do fotocatalisador

Semicondutores na forma de pó apresentam uma maior dificuldade para serem empregados porque são insolúveis em uma dispersão aquosa. Após o tratamento, há necessidade da sua remoção e redispersão para a próxima vez de uso, porém é trabalhoso e consome muita energia.

Até o momento, não há trabalhos reportados que sejam rápidos, eficientes e baratos. A microfiltração é uma alternativa para separação do fotocatalisador, mas do ponto de vista econômico, há muitos custos operacionais e manutenção da membrana. Comercialmente, métodos de tratamento de água usando a fotocatalise por semicondutores devem ser comparados aos seus concorrentes, como Foto-fenton, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , entre outros.¹²⁰⁻¹²¹

1.13 Contaminação causada por corantes

A contaminação por descarte de corantes sintéticos por muitas indústrias, como têxteis, cosméticos, tintas, alimentos e papel tem gerado preocupação devido mais de 15 % daqueles gerados serem descartados indevidamente na água trazendo riscos à saúde humana e ecossistemas por serem considerados tóxicos, cancerígenos e xenobióticos.

Atualmente, o mercado global de corantes é estimado entre 42 bilhões de dólares e produção anual superior a 700.000 toneladas. A presença de corantes sintéticos em águas residuais provenientes desses processos apresenta grupos

funcionais diversificados, tais como, azo, antraquinona, enxofre, índigoide, trifenilmetil (tritol) e derivados de ftalocianina.

Uma escolha interessante para tratamento destes resíduos poluentes é a fotodegradação por fotocatalisadores ativos (fotocatálise heterogênea) podendo decorrer por poucas horas à temperatura ambiente, assim oferece vantagens comparadas a outros métodos tradicionais. O processo é iniciado pela adsorção do corante na superfície do fotocatalisador até a decomposição das suas moléculas por radicais reativos, ou seja, sem a formação de produtos tóxicos secundários. Por isso, tal método é considerado uma tecnologia catalítica verde para remoção de poluentes sem qualquer seleção, degradação direta ou indireta.

A cinética das reações de fotodegradação é analisada a partir da mudança na concentração do corante monitorando o pico de absorbância característico em diferentes intervalos de tempo de iluminação. Corantes comuns apresentam picos de absorção na região do visível.¹²²⁻¹²⁴

Pela equação 15,¹²³ pode ser calculada a eficiência da fotodegradação, onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração do corante após um intervalo de tempo (t) de irradiação.

$$Eficiência da fotodegradação = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) 100 \quad (15)$$

1.14 Cristal violeta

O corante cristal violeta (CV), também chamado de violeta de metila é um corante catiônico trifenilmetano. A sua estrutura química (Fig. 24) consiste em três anéis aromáticos ligados a um átomo central e que apresentam várias ligações duplas. Por isso, ocorre uma deslocalização de elétrons o que promove uma absorção da luz visível. Apresenta solubilidade em água, etanol, metanol, dietilenoglicol e dipropilenoglicol. O máximo de absorção ocorre em 582 nm, no qual lhe confere a cor violeta característica.

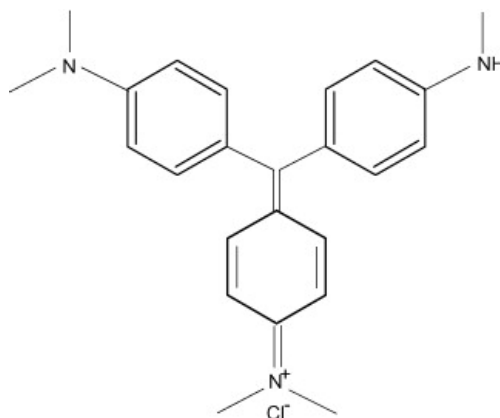


Figura 24: Fórmula estrutural do corante cristal violeta.¹²⁵

A sua aplicação mais comum é na coloração de Gram para a demonstração e classificação primária de bactérias. Outros campos são na indústria têxtil e de tingimentos de papel, tintas azul marinho e preta para canetas esferográficas, impressoras a jato de tinta, coloração para fertilizantes, anticongelantes, detergentes e couro, entre outros.

A inalação em excesso do corante CV pode causar irritação das vias respiratórias, dor de cabeça, tontura, vômitos, diarreia e em situações de longo prazo de exposição pode danificar a membrana mucosa.¹²⁵⁻¹²⁶

1.15 Objetivos

A meta principal deste trabalho é a preparação de partículas com emissão de *up conversion* para aplicação em microtermometria óptica e fotocatalise heterogênea, utilizando este material opticamente ativo na forma de material isolado ou aerogéis compósitos.

Além disso, outro objetivo geral é a preparação de aerogéis de TiO_2 e aerogéis compósitos de TiO_2 /UCPs para seu uso como fotocatalisadores nanoestruturados na fotodegradação do corante cristal violeta e assim, com potencial para a remediação ambiental (remoção de poluente orgânico para tratamento de água). Como um planejamento para aumentar a estabilidade térmica do TiO_2 , foi realizada a adição de aerogéis de SiO_2 . Portanto, estudos foram direcionados para compreender a química, propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas destes materiais.

Para alcançar esta meta alguns objetivos específicos foram superados quais sejam:

- 1) Síntese de partículas com emissão de *up conversion* em diferentes concentrações via método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas;
- 2) Avaliação sistemática da estrutura e morfologia das partículas preparadas;
- 3) Estudos da fotoluminescência de *up-conversion* e rendimento quântico;
- 4) Investigação detalhada sobre o desempenho do termômetro luminescente secundário em microescala, como sensibilidade térmica e incerteza da temperatura;
- 5) Síntese de aerogéis de TiO_2 e aerogéis compósitos de TiO_2 /UCPs pela metodologia sol-gel;
- 6) Avaliação sistemática da estrutura, morfologia e propriedades espectroscópicas destes materiais;
- 7) Estudar as propriedades fotocatalíticas para fotodegradação do corante cristal violeta;
- 8) Síntese de aerogéis de SiO_2 / TiO_2 a partir de diferentes metodologias;
- 9) Avaliação sistemática da estrutura e morfologia destes materiais;
- 10) Investigação detalhada da resposta fotocatalítica para fotodegradação do corante cristal violeta.

**Capítulo 2 – Preparação de partículas
com emissão de *up conversion*:
estudos das propriedades estruturais,
espectroscópicas e aplicação em
microtermometria óptica**

2.1 Parte experimental

2.1.1 Materiais

- Óxidos de terras-raras (Tm_2O_3 99,9 %, Yb_2O_3 99,9 % e Y_2O_3 99,9 %)
- EDTA (Sigma-Aldrich)
- NaF (Riedel-de Haën)
- Etanol absoluto (Neon)
- Ácido nítrico (Neon)

2.1.2 Síntese de UCPs

Partículas $\beta\text{-NaYbF}_4$ dopadas com Yb^{3+} e Tm^{3+} foram preparadas por um método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas (Model Discover SP-909150, CEM Corp., EUA). Para ajustar sua morfologia e fase cristalina, as partículas obtidas na etapa de co-precipitação usando EDTA.

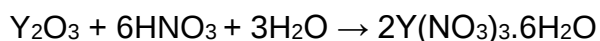
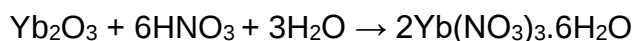
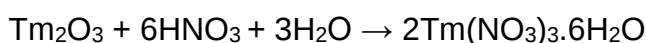
As sínteses foram realizadas em diferentes concentrações de íons terras-raras, como representado pela Tabela 4:

Tabela 4: Sínteses realizadas por um método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas.

Amostra	Composição
$\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0,5)$	Yb: 99,5% e Tm: 0,5 %
$\text{NaYbF}_4\text{:Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$	Yb: 90%; Y: 9,5% e Tm: 0,5 %
$\text{NaYbF}_4\text{:Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$	Yb: 70%; Y: 29,5% e Tm: 0,5%

Inicialmente, os nitratos de terras-raras foram preparados pela dissolução dos seus óxidos. As soluções destes elementos foram dissolvidas em excesso de HNO_3 e evaporadas pelo seu aquecimento até próximo a secura. Adicionou-se água milli-Q até a solução atingir pH 3. Foram padronizadas por titulação, utilizando-se uma solução padrão de EDTA (0,001001M).

Seguem os produtos das reações acima formadas:



Em seguida, foram adicionados em um balão volumétrico 10 mL de solução de EDTA (0,2M), 1,15 mmol de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 14,25 mmol de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ e 26,5 mmol de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$. Deixou-se sob agitação magnética por 30 min. Ao fim deste tempo, 15 mL de NaF (1M) foram adicionados utilizando um sistema de injeção no qual 0,5 mL da solução foram gotejadas por minuto. Novamente o sistema foi deixado usando agitador magnético por 30 min. As suspensões resultantes foram transferidas separadamente para um tubo de pressão de 35 mL (CEM part no. 909036) e revestido com uma tampa (CEM part no. 909235). A reação foi inicializada pela radiação do micro-ondas por 1 h em 190°C (200 W de potência, 250 psi de pressão) perante agitação magnética. A suspensão foi centrifugada em 7500 rpm por 10 min. Uma primeira lavagem com água milli-Q e etanol e outras duas com água milli-Q. As partículas obtidas foram secadas em estufa à baixa temperatura.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras depositadas em uma fita de carbono.

A aquisição de imagens foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo frio (FE-SEM; JEOL modelo 7500F) com as seguintes condições operacionais: tensão de aceleração de 2 kV e corrente de emissão de 10 uA, sonda de corrente de 9, distância de trabalho de 7,7 mm e modo de imagem de elétron secundário (SE).

2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X de pó das amostras foram adquiridos com um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advanced operado a 30 mA e 30kV empregando radiação de raios-X Cu K α filtrada por Ni ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) uma taxa de varredura de 1° min^{-1} na faixa 2θ de 10° a 72° .

2.2.3 Densidade de potência do laser (DP)

A potência e o perfil do feixe do laser foram medidos usando um medidor de potência (FieldMaxII – TOP OP – 2 Vis, Coherent), detector e uma câmera CCD (BC106N – VIS / M, Thorlabs) acoplada a dois filtros de densidade neutra (NE02B-B - Ø25 mm e NG11-B, Thorlabs).

O perfil do feixe foi adquirido pelo software Thorlabs Beam 7.0 com um número médio de varreduras dentro de 3-250 para garantir uma relação sinal-ruído semelhante em todas as medições.

Os valores de intensidade do perfil do feixe obtidos foram relacionados a densidade de potência e a potência real de saída do laser (representada por P_M) medida com o medidor de potência (2,78 mW; 6,01 mW; 9,21 mW; 12,40 mW; 15,7 mW e 18,84 mW com um laser de 980 nm). Os cálculos da densidade de potência são mostrados no Apêndice A – Cálculo da densidade de potência. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

2.2.4 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão de *up-conversion* foram obtidos por um espectrômetro portátil (MAYA Pro 2000, Ocean Insight) usando tempo de integração de 250 ms, média de 3 varreduras. Um filtro óptico passa-banda (FGS550, Thorlabs) foi colocado entre o feixe do laser e da amostra para cortar o sinal do laser utilizado.

A excitação foi realizada com um laser de 980 nm BrixX 980-1000 HD, Omicron Laser) a uma frequência de 1,5 MHz, foi focado através de uma lente óptica (distância focal de 12,5 cm) para aumentar a densidade de potência de 3,49 à 8,52 W.cm⁻² (Fig. 26 e 27).

Os dados foram tratados usando o software Matlab. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

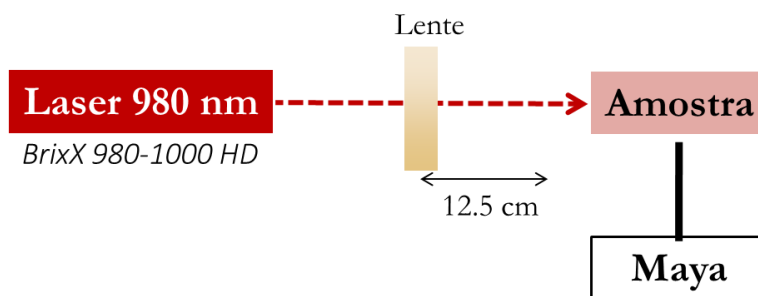


Figura 25: Esquema representativo da medida de up-conversion.

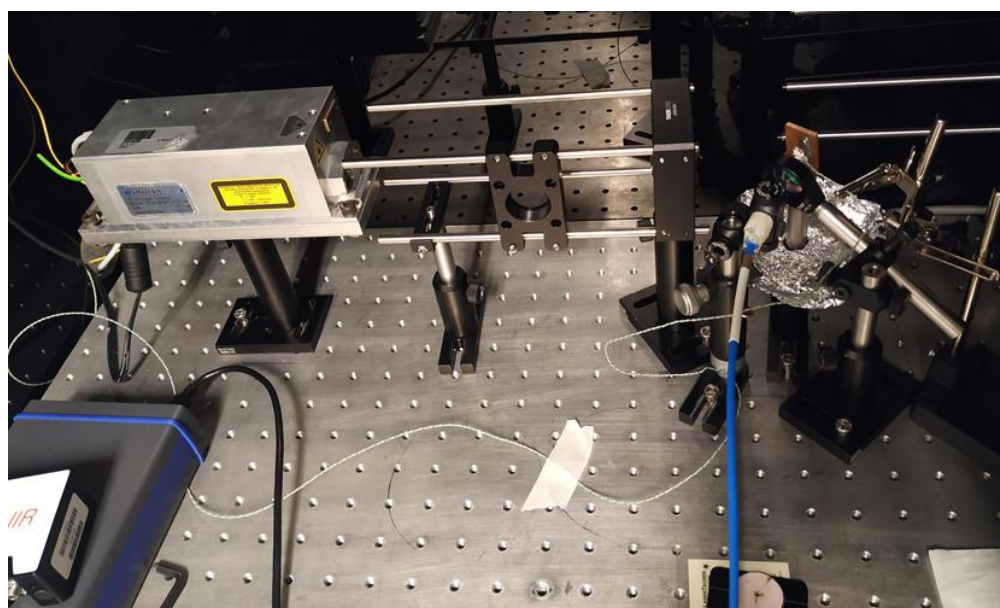


Figura 26: Fotografia do sistema para realização das medidas de up-conversion.

2.2.5 Rendimento quântico absoluto

Os rendimentos quânticos de emissão absoluta foram medidos sem controle de temperatura externa usando um espectrômetro de rendimento quântico fotoluminescente absoluto Quantaurus-QY Plus UV-NIR (C13534-31, Hamamatsu), com uma lâmpada de Xenon 150 W acoplada a um monocromador para discriminação de comprimento de onda, uma esfera de integração como câmara de amostra e dois detectores nas faixas do visível e NIR (BT-CCD, 300-950 nm, e InGaAs, 900–1650 nm).

Para excitação de 980 nm, um diodo laser externo (FC 980–5W, CNI Lasers) foi usado. A densidade de potência do laser foi ajustada entre 29,4 à 580,5 W.cm⁻². A área de iluminação no porta-amostra é 0,0025 cm² de acordo com o fabricante. Ao invés de medir uma amostra como branco, a correção da absorção de fótons e espalhamento foi obtida a partir de uma sequência de três medições para cada amostra e a média relatada. O método tem precisão de 10%.

Este equipamento mediu o rendimento quântico absoluto usando a densidade de potência espectral de referência, registrada com um porta-amostra vazio e a densidade de potência espectral da amostra, obtida nas mesmas condições experimentais, mas na presença da amostra.

O software do equipamento calcula o rendimento quântico de emissão usando as faixas de integração de comprimento de onda para excitação e emissão. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

2.2.6 Espectroscopia de luminescência variando a temperatura

Para aplicação em termometria óptica, as amostras foram depositadas em uma placa de Cu e fixadas com uma pasta térmica (WLP 500, Fischer Elektronik). O aumento da temperatura foi aplicado por um aquecedor thermofoil Kapton (Minco) sob a placa de Cu e acoplado a um controlador de temperatura peltier. A temperatura foi medida simultaneamente por um termopar (precisão de 0,1 K, de acordo com o fabricante), no qual foi colocado próximo ao ponto do laser, porém longe dos seus limites para evitar uma exposição direta.

Os espectros de emissão de *up-conversion* foram obtidos por um espectrômetro portátil (MAYA Pro 2000, Ocean Insight) usando tempo de integração

de 250 ms, média de scans de 3. Um filtro óptico passa-banda (FGS550, Thorlabs) foi colocado entre o feixe do laser e da amostra para cortar o sinal do laser utilizado.

A excitação foi realizada com um laser de 980 nm BrixX 980-1000 HD, Omicron Lase) a uma frequência de 1,5 MHz, foi focado através de uma lente óptica (distância focal de 12,5 cm) para aumentar a densidade de potência de $8,52 \text{ W.cm}^{-2}$.

Os dados foram tratados usando o software Matlab. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

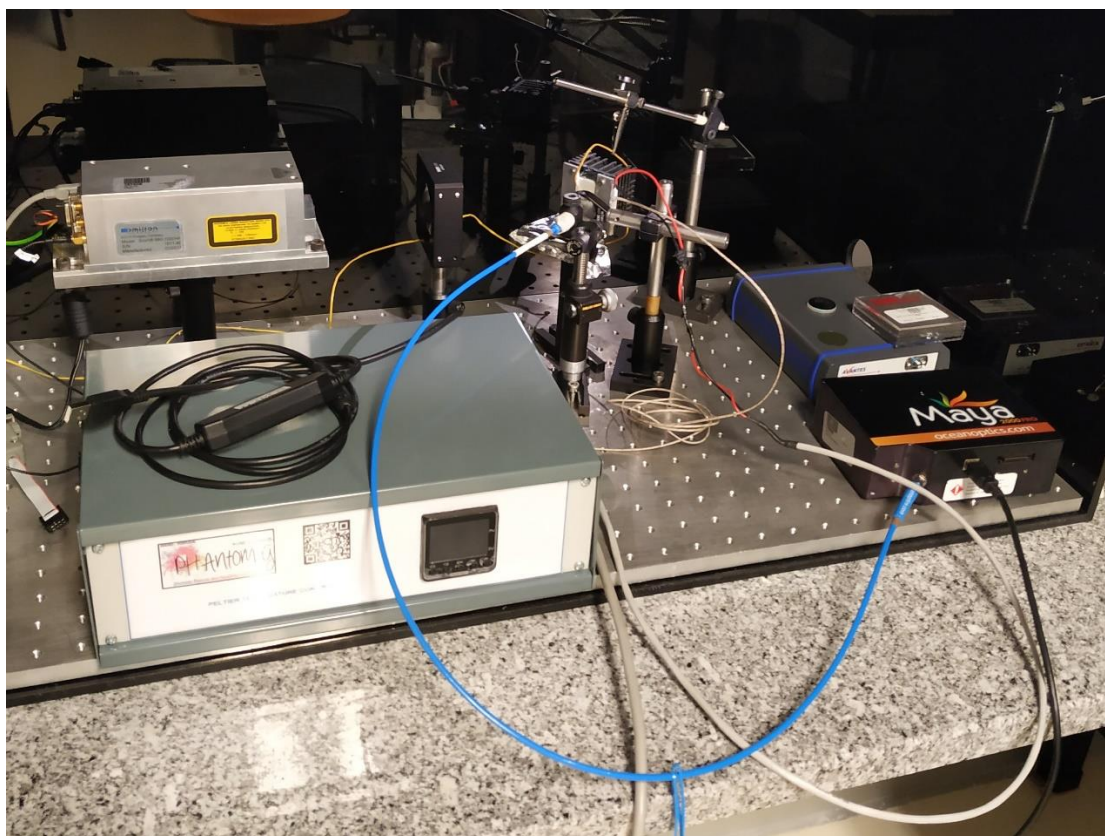


Figura 27: Fotografia do sistema para realização das medidas de microtermometria óptica.

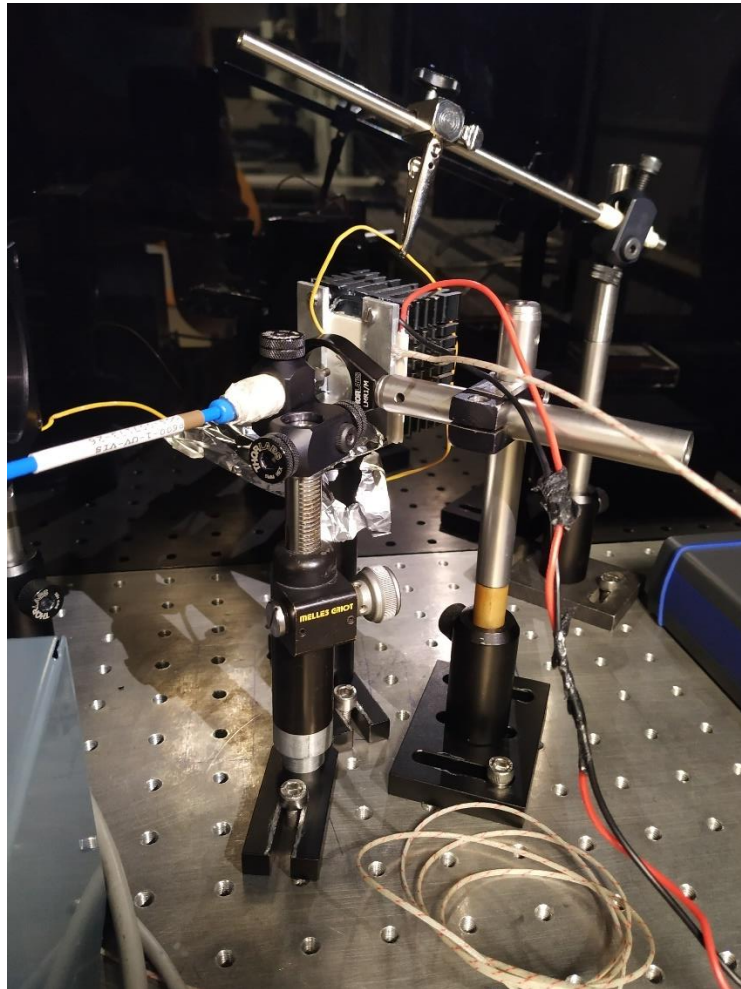


Figura 28: Fotografia do termopar em contato com a placa de Cu.

2.3 Resultados e discussões

Neste capítulo serão mostrados os resultados que foram obtidos por meio da caracterização das propriedades ópticas e estruturais para as partículas de terras-raras.

2.3.1 Caracterização estrutural e morfológica

A síntese das UCPs foi realizada pelo método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas. O sistema foi programado à alta temperatura e pressão de vapor para induzir um processo chamado de dissolução-recristalização, uma vez que em condições normais os materiais são relativamente insolúveis.

Pela teoria de Pearson, os íons terras-raras exibem um caráter de ácidos de Lewis duros, no qual se coordenam preferencialmente com bases de Lewis duras com elementos N, O e F. Assim, formam quelatos mononucleares estáveis com o EDTA. Deste modo, a concentração de EDTA foi otimizada para controlar o tamanho e precipitação das partículas. Uma vez que a razão de EDTA/TR³⁺ for <1,5, a dissolução é inibida ocasionando na formação de microbastões.⁹⁷ Além disso, a morfologia, pureza de fase e cristalinidade foram controladas com a finalidade de alcançar partículas de íons terras-raras com intensa emissão de conversão ascendente de energia.⁵¹

Informações morfológicas detalhadas das amostras NaYbF₄:Tm(0,5), NaYbF₄:Y(9,5)/Tm(0,5) e NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5) são mostradas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura representadas pela Fig. 29. Observa-se a presença de partículas grandes β-NaYbF₄ hexagonais com diâmetro médio de 1,929 μm (StdDev= 27,68 %) 2,574 μm (StdDev= 0,04 %) e 1,558 μm (StdDev= 16,17 %) levando ao desenvolvimento de microbastões largos e regulares com comprimento de 4,985 μm (StdDev= 16,3%) e 8,232 μm (StdDev= 1,688%), 3,989 μm (StdDev= 27,87), respectivamente.

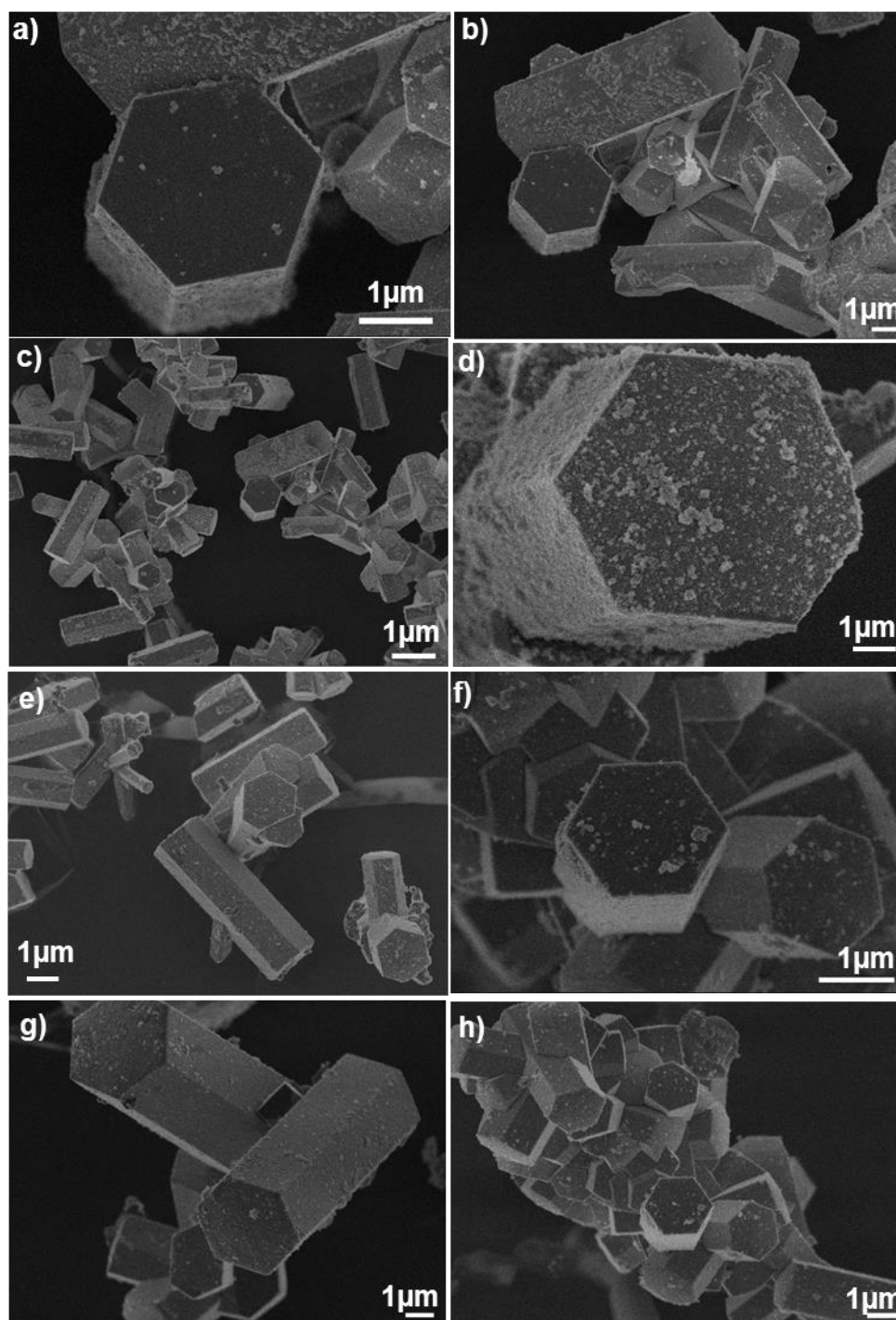


Figura 29: Imagens de MEV das UCPs $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0,5)$ em a), b) e c); $\text{NaYbF}_4\text{:Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$ em d) e e); $\text{NaYbF}_4\text{:Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$ em f), g) e h).

Os padrões de difração de raios X de pó (DRX) representados pela Fig. 30 comprovam a estrutura cristalina e composição das fases das amostras $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0,5)$, $\text{NaYbF}_4\text{:Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$ e $\text{NaYbF}_4\text{:Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$ respectivamente.

O difratograma referente à amostra $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0,5)$, apresenta cristais de fases hexagonais ($\beta\text{-NaYbF}_4$) com picos de difração em $17,1^\circ$ (100), $30,1^\circ$ (110), 31°

(011), 34,8° (200), 39,9° (111), 43,7° (021), 46,6° (210), 52,6° (002), 53,2° (300), 53,9° (121), 55,9° (102), 61,8° (112), 62,3° (220), 64,7° (022), 65,2° (310), 71,3° (131), 72,9° (122), 77,9° (302), 79,1° (041) referente ao PDF nº 04-022-5331.

O difratograma NaYbF₄:Y(9,5)/Tm(0,5) apresenta cristais de fases hexagonais (β-NaYbF₄) com picos de difração em 17,1° (100), 29,9° (110), 30,9° (011), 34,7° (200), 39,7° (111), 43,5° (021), 46,5° (210), 52,5° (002), 53,1° (300), 53,7° (121), 55,6° (102), 61,6° (112), 62,2° (220), 64,6° (022), 65,2° (310), 71,1° (131), 72,8° (122), 78° (302), 79° (041) referente ao PDF nº 04-022-5331.

O difratograma NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5) apresenta cristais de fases hexagonais (β-NaYbF₄) com picos de difração em 17,3° (100), 30° (110), 31,1° (011), 34,7° (200), 39,8° (111), 43,6° (021), 46,5° (210), 52,4° (002), 53,2° (300), 53,9° (121), 55,6° (102), 61,6° (112), 62,2° (220), 64,5° (022), 65,2° (310), 71,2° (131), 72,7° (122), 78° (302), 79,1° (041) referente ao PDF nº 04-022-5331 e 04-017-6069.

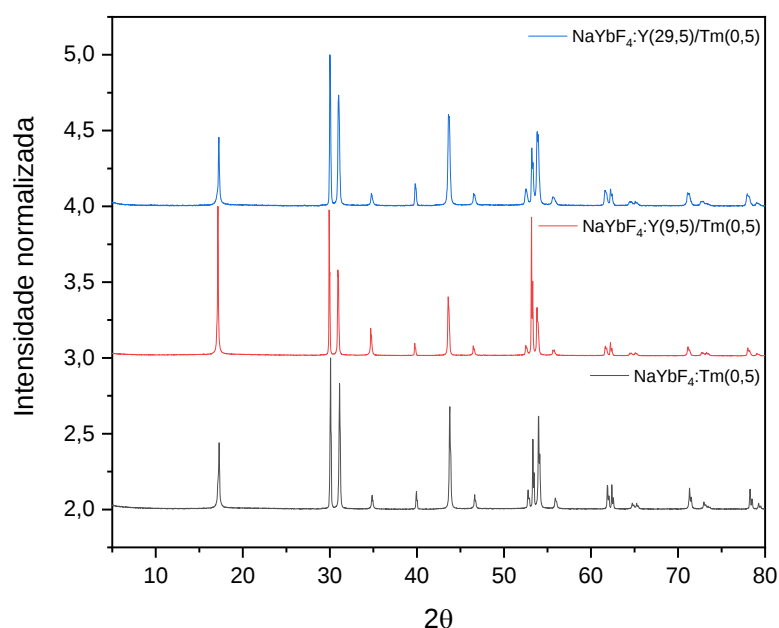


Figura 30: Difratogramas de raios X de pó das UCPs β-NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5), β-NaYbF₄:Y(9,5)/Tm(0,5) e β-NaYbF₄:Tm(0,5).

2.3.2 Caracterizações de luminescência

Medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo foram obtidas a partir das partículas com emissão de *up conversion* em diferentes concentrações sob excitação de um laser em 980 nm à temperatura ambiente. As amostras apresentaram uma emissão intensa azul visível ao olho nu. Para um estudo

mais detalhado dos processos de conversão ascendente de energia dos íons Tm^{3+} , os espectros de emissão foram obtidos em função da densidade de potência de excitação aplicada sobre uma faixa de 3,49 à 8,52 W.cm^{-2} .

Os espectros de emissão de conversão ascendente de energia das amostras $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$, $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$, $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$ foram obtidos usando um filtro óptico passa-banda (FGS550, Thorlabs). A Fig. 31 representa o seu espectro de transmitância fornecido pelo fabricante.

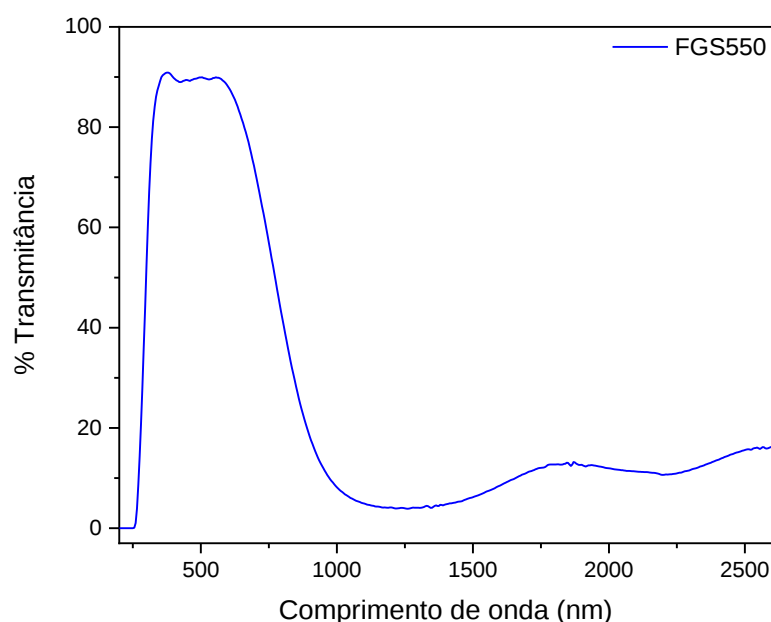


Figura 31: Espectro de transmissão do filtro FGS550 da Thorlabs.

A influência de diferentes concentrações de Yb^{3+} e Tm^{3+} na luminescência de conversão ascendente de energia é demonstrada pelas Fig. 32, 33 e 34. A Fig. 35 representa uma imagem da emissão de *up-conversion* das partículas excitadas por um laser de 980 nm.

Após excitação com o laser de 980 nm, foram obtidas dez bandas de emissão nítidas na região do UV em aproximadamente 313, 345, 360 nm, na região do visível em 450, 475, 510 e na região do vermelho 657, 697, 743, 802 nm referentes as transições eletrônicas radiativas intraconfiguracionais 4f-4f, ou seja, emissão de conversão ascendente de energia anti-Stokes dos íons Tm^{3+} ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$), ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$), ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), respectivamente.³⁷

Neste seguimento, os íons Yb^{3+} atuam como sensibilizadores no qual transferem a energia absorvida para os íons Tm^{3+} vizinhos (ativadores). A emissão de conversão ascendente de energia do par destes íons é muito sensível, uma vez que quanto mais fótons estiverem populados nas transições eletrônicas, maior será o envolvimento destes na transferência de energia. Logo, muitas destas transições necessitam de processos de absorção multifotônica, tal como, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em ≈ 450 nm (quatro fótons); $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em ≈ 480 nm e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em ≈ 650 nm (três fótons); e $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ em ≈ 700 nm e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em ≈ 800 nm (dois fótons).³⁷

Analizando os espectros, à medida em que se aumentou a densidade de potência empregada houve um aumento na intensidade da emissão a qual compreende-se que há uma dependência entre estas variáveis.

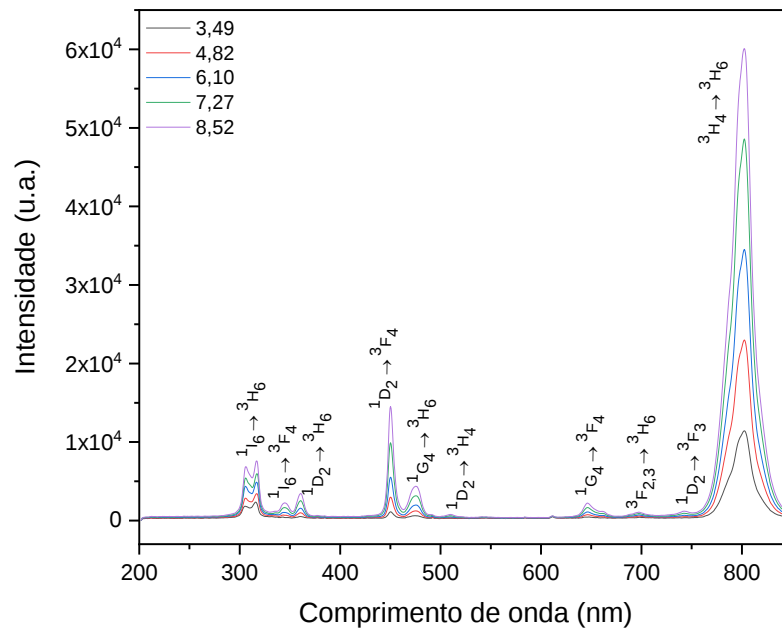


Figura 32: Espectros de emissão em função da densidade de potência de $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

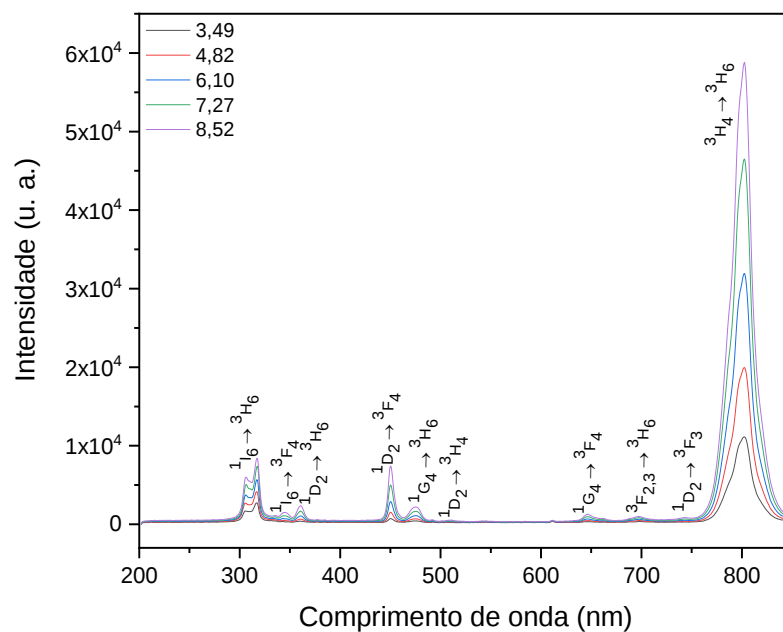


Figura 33: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5).

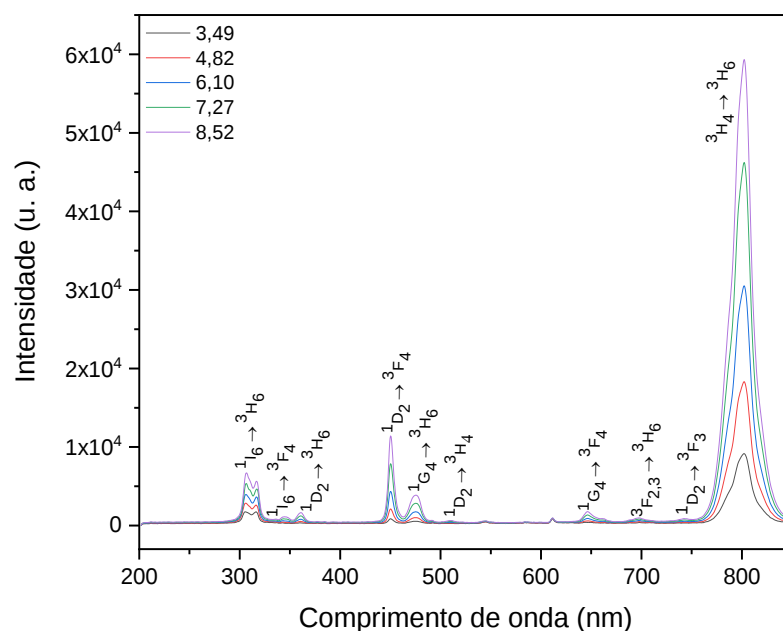


Figura 34: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF₄:Y(29,5)Tm(0,5).

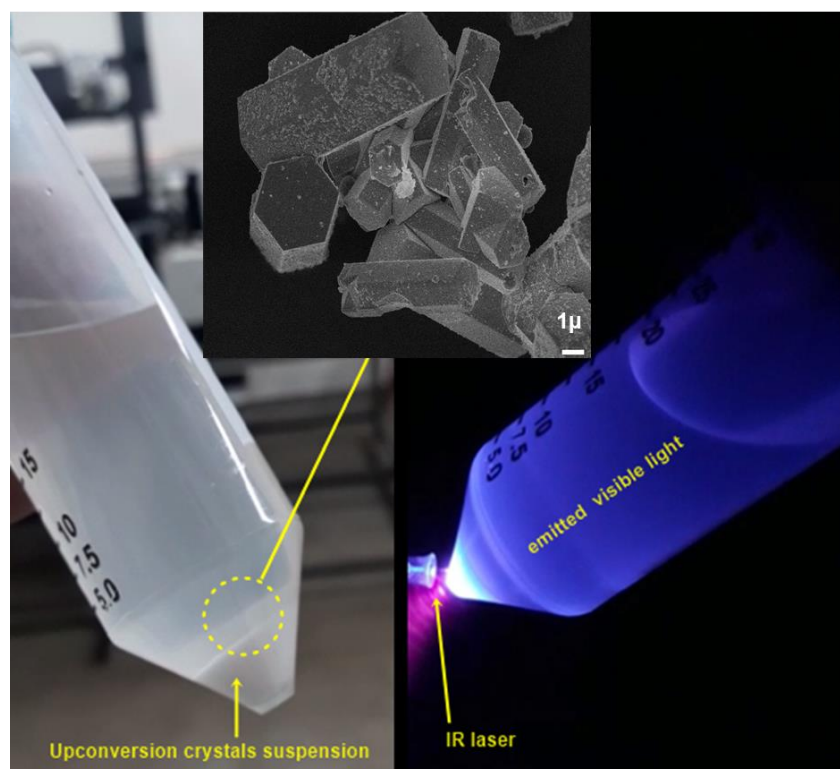


Figura 35: Imagem da emissão de up-conversion das partículas excitadas por um laser de 980 nm. Adaptada da referência 127.

Os espectros de emissão de *up-conversion* foram tratados pela subtração da linha base e posteriormente, foram convertidos de comprimento de onda para energia usando a transformação Jacobiana, de acordo com as equações 3, 4 e 5. As Fig. 36, 37 e 38 representam esta mudança.

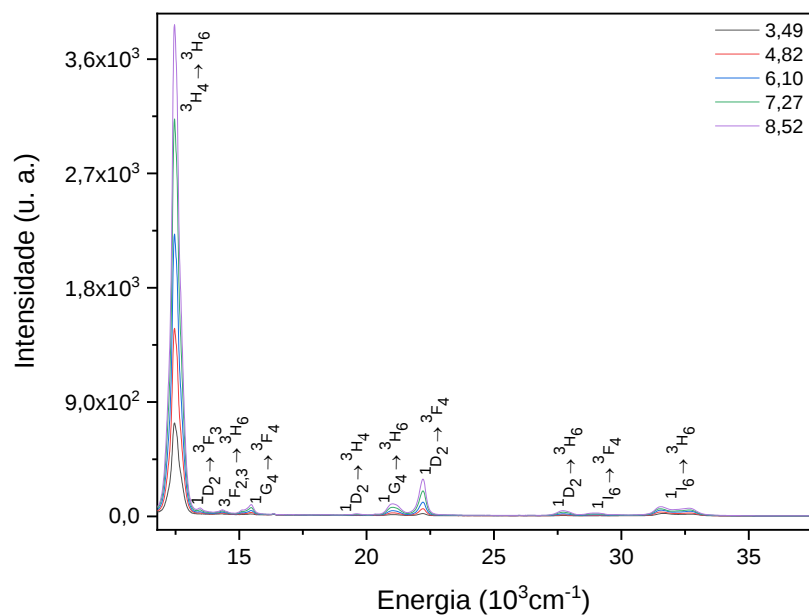


Figura 36: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF₄:Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

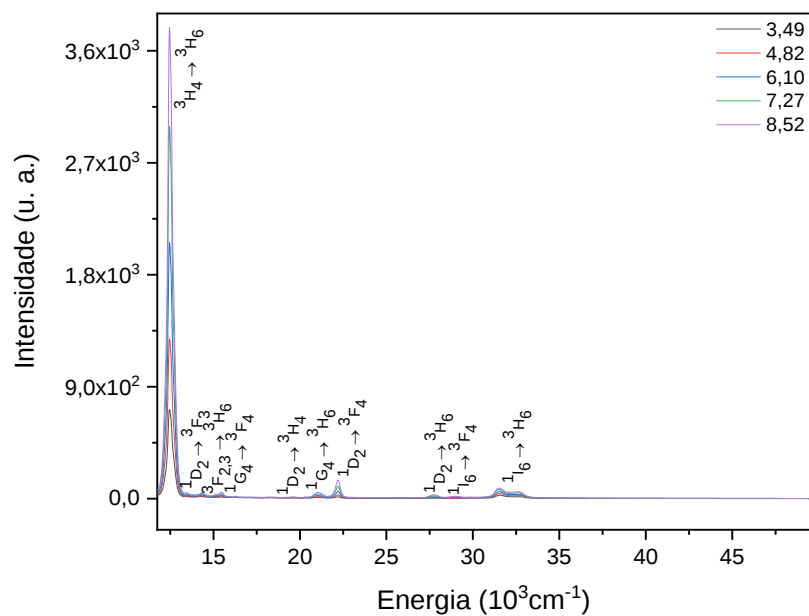


Figura 37: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

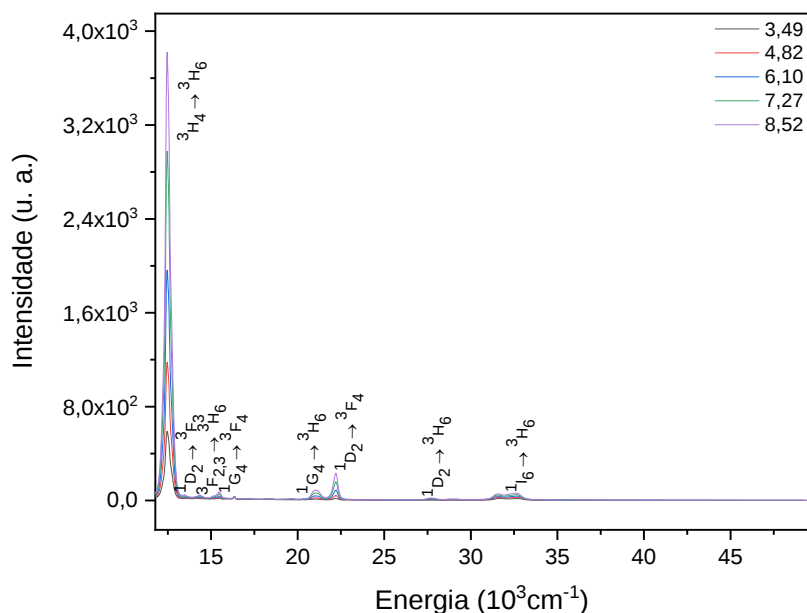


Figura 38: Espectros de emissão em função da densidade de potência de NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

Para esclarecer os mecanismos de conversão ascendente de energia foram calculados usando a equação (1) mencionada no capítulo 1. Assim, foram obtidos os números de fótons que envolvem estes processos por meio da relação da área integrada de cada transição em função da potência ajustando a uma função Gaussiana às bandas referentes às transições eletrônicas do Tm³⁺ nos espectros de emissão das Fig. 39, 40 e 41.

A partir dos cálculos estudados, foram obtidas curvas log-log e conforme representado, as inclinações obtidas por ajuste linear correspondem ao número de fótons de aproximadamente 2 e 3, o que são esperados para a emissão de amostras contendo íons Tm³⁺. Os valores do coeficiente angular (n) das transições eletrônicas estão simplificados na Tabela 5 e comparados a outros valores encontrados na literatura.

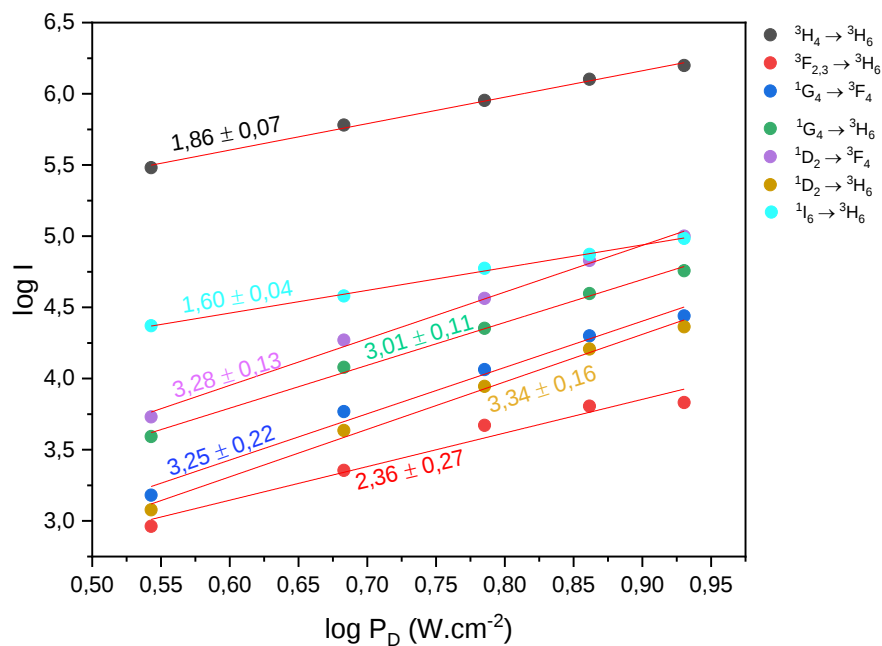


Figura 39: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

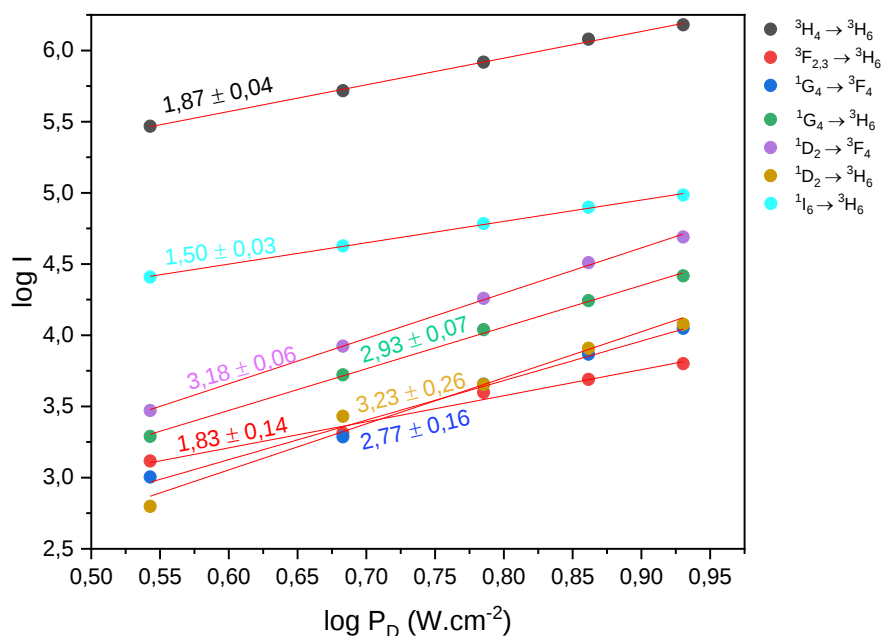


Figura 40: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$.

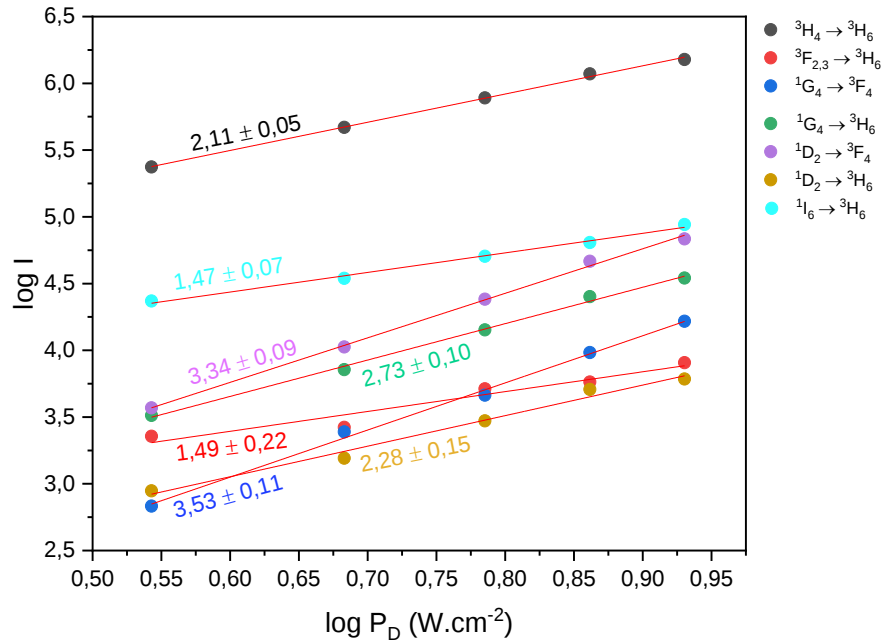


Figura 41: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC para micropartículas de NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5).

Tabela 5: Comparação dos valores de n das transições eletrônicas das partículas com outros dados da literatura.

Transição eletrônica	NaYbF ₄ :Tm(0,5)	NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5)	NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5)	Ref. 37
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$1,8 \pm 0,07$	$1,87 \pm 0,04$	$2,11 \pm 0,05$	1,99
$^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$	$2,36 \pm 0,27$	$1,83 \pm 0,14$	$1,49 \pm 0,22$	2,14
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	$3,25 \pm 0,22$	$2,77 \pm 0,16$	$3,53 \pm 0,11$	2,78
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$3,01 \pm 0,11$	$2,93 \pm 0,07$	$2,73 \pm 0,10$	2,82
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$	$3,28 \pm 0,13$	$3,18 \pm 0,06$	$3,34 \pm 0,09$	3,68
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$3,34 \pm 0,16$	$3,23 \pm 0,26$	$2,28 \pm 0,15$	
$^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$1,60 \pm 0,04$	$1,50 \pm 0,03$	$1,47 \pm 0,07$	

O mecanismo de transferência de energia dos íons Tm³⁺ e Yb³⁺, indicando os caminhos para o processo de *up-conversion* após excitação com um laser de 980 nm e as transições envolvidas na geração de tais espectros podem ser observados na Fig. 42.

Em uma primeira etapa, a excitação em 980 nm é absorvida por Yb³⁺ (sensibilizador) promovendo seus elétrons a partir do fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o estado

$^2F_{5/2}$ excitado. Logo, por um processo de transferência de energia e dada a sobreposição dos níveis de energia entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} , parte dessa energia é transferida para o nível metaestável 3H_5 do íon Tm^{3+} (ativador). Estes elétrons relaxam rapidamente por um processo não radiativo para o nível de energia 3F_4 . Uma segunda transferência de energia dos íons Yb^{3+} promove elétrons para o nível 3F_2 dos íons Tm^{3+} , porém não podem apenas decair diretamente para o estado fundamental e gerar a emissão UC localizada em ~ 697 nm. Então, relaxam por um processo não radiativo, povoando os níveis de energia 3F_3 e 3H_4 . Por último, um terceiro processo de transferência de energia promove elétrons dos íons Tm^{3+} no nível 3H_4 para o nível de energia 1G_4 , a partir do qual as emissões azul e vermelha, centradas em 475 e 650 nm, surgem por meio de transições radiativas $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, respectivamente. Juntamente com o relaxamento não radiativo do nível 3F_2 , processos de relaxamento cruzado $Tm^{3+}-Tm^{3+}$ podem ocorrer, consequentemente despovoando o nível 1G_4 e levando para os níveis 3F_3 e 3H_4 , sendo a última muito eficiente. Isso explica a nítida intensidade de emissão de *up-conversion* em 800 nm correspondente às transições radiativas $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$.

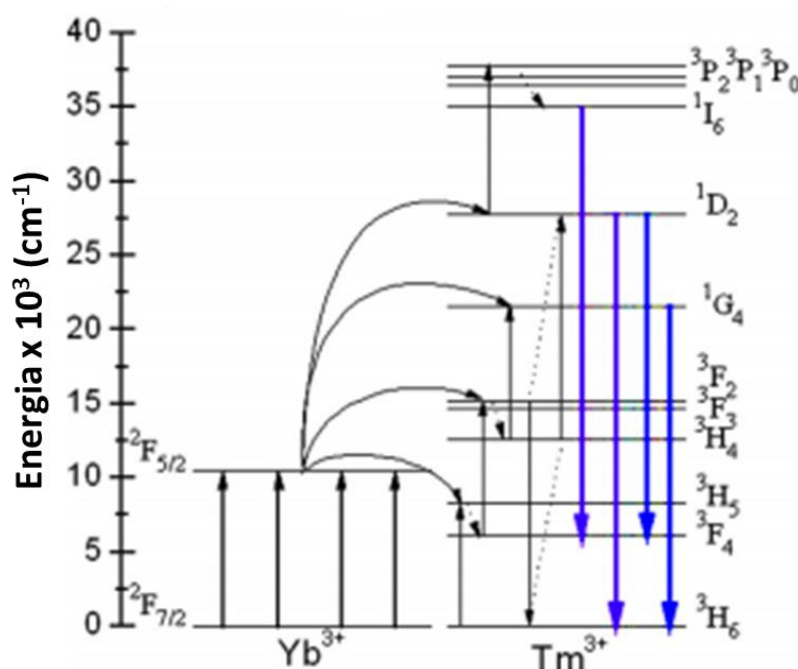


Figura 42: Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , indicando os caminhos de absorção, transferência e emissão de energia.⁴¹

Medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas para estudar o desempenho óptico de nanopartículas de conversão ascendente dopada com terras-raras.

Uma descrição detalhada deste parâmetro é fornecida nas Fig. 43, 44 e 45 e resumida pela Tabela 6.

Novamente, a lei da potência (equação 1) é aplicada para correlacionar o rendimento quântico absoluto e a densidade de potência do laser. Ao passo que foi aumentado este valor, houve um acréscimo no rendimento quântico até que chegasse um limite de saturação da dependência da potência. A amostra $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$ foi a que apresentou um maior rendimento quântico.

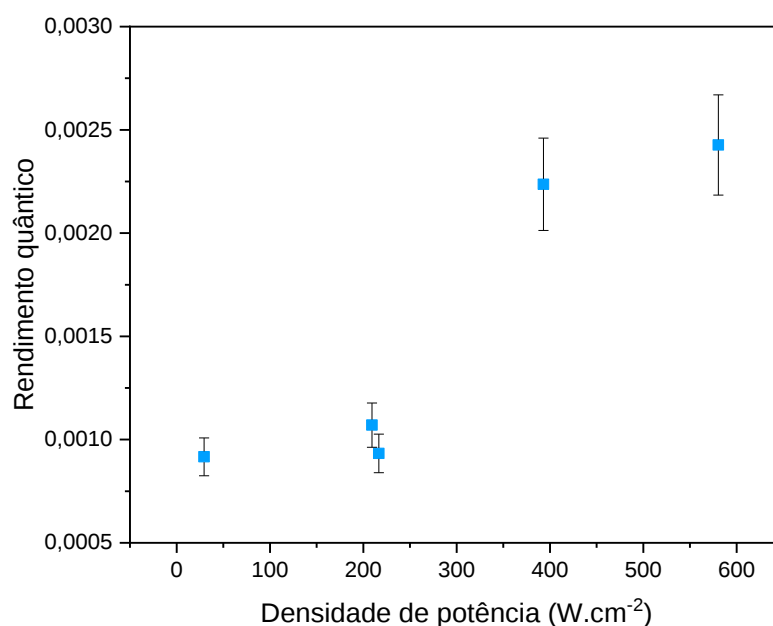


Figura 43: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

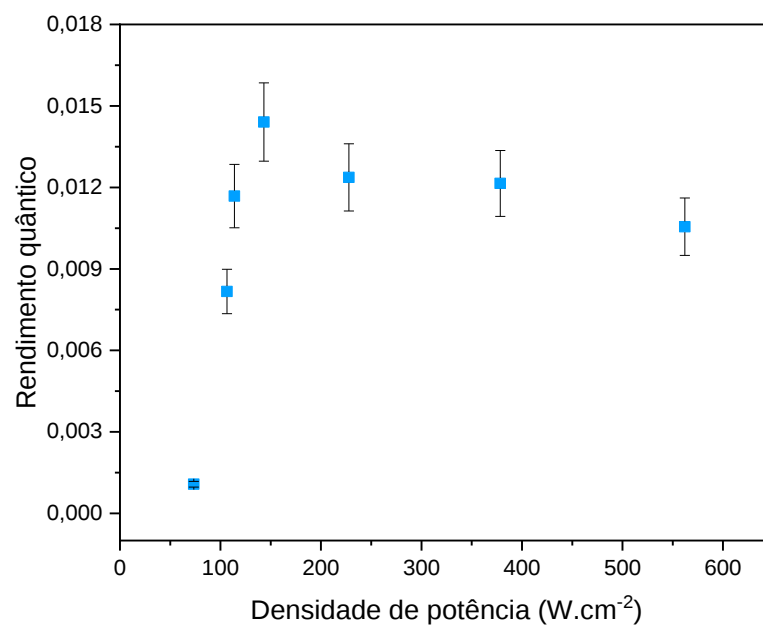


Figura 44: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$.

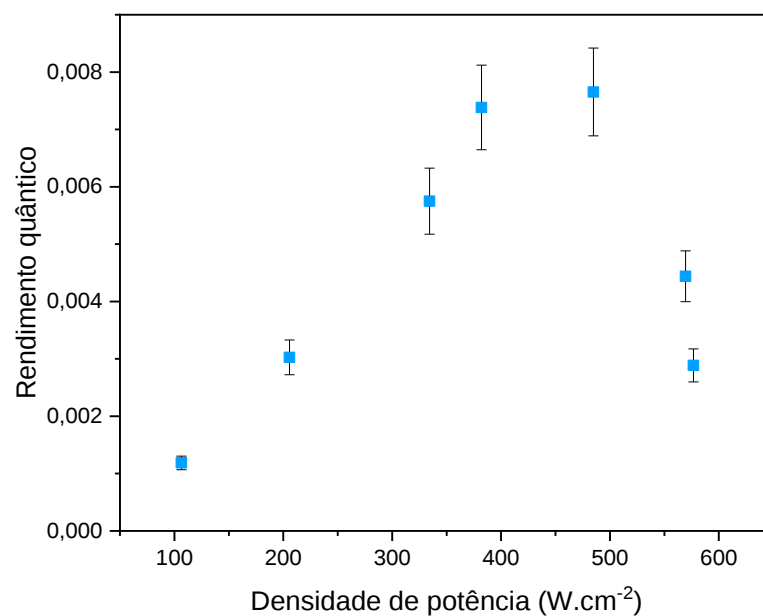


Figura 45: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$.

Tabela 6: Comparação da densidade de potência aplicada (W.cm^{-2}) e valores de rendimento quântico absoluto (%).

NaYbF ₄ :Tm(0,5)	NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5)	NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5)
29,4; 0,09%	73; 0,11%	107; 0,12%
209,4; 0,11%	107; 0,82%	206; 0,30%
216,7; 0,09%	114; 1,17%	334; 0,58%
393,1; 0,22%	143; 1,44%	382; 0,74%
580,5; 0,24%	228; 1,24%	485; 0,77%
	378; 1,21%	569; 0,44%
	562; 1,06%	577; 0,29%

2.3.3 Termometria óptica

Os espectros de emissão de *up-conversion* dependentes da temperatura foram registrados entre aproximadamente 304 à 344 K usando uma densidade de potência de excitação de $8,52 \text{ W.cm}^{-2}$ e estudados para a sua possível aplicação como um microtermômetro luminescente secundário.

No caso de íons Tm^{3+} , diferentes transições podem demonstrar informações a respeito da temperatura. Foram selecionadas duas transições eletrônicas termicamente acopladas ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), separadas por uma energia de gap ΔE_{FH} em cerca de 1180 cm^{-1} calculada a partir da diferença energética entre os baricentros. Logo, estas duas transições são particularmente satisfatórias para sensoramento térmico devido a dependência significativa da intensidade de emissão e temperatura, assim separadas por uma notável energia gap.

Os espectros de emissão são mostrados pelas Fig. 46, 47 e 48. A determinação da temperatura foi realizada por um termopar (VWR) em contato com a amostra. De acordo com o fabricante, o erro na medição com o termopar é de 0,1 K.

O aumento da temperatura resulta em uma diminuição significativa na razão de intensidades integradas das transições eletrônicas $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Fig. 46, 47, 48, 49, 50 e 51), o que é referido na literatura como efeito da extinção térmica (ou em inglês, *thermal quenching*) da luminescência devido ao agravamento da vibração com a temperatura a fim de proporcionar o domínio da probabilidade de transição multifônica não radiativa.¹²⁸

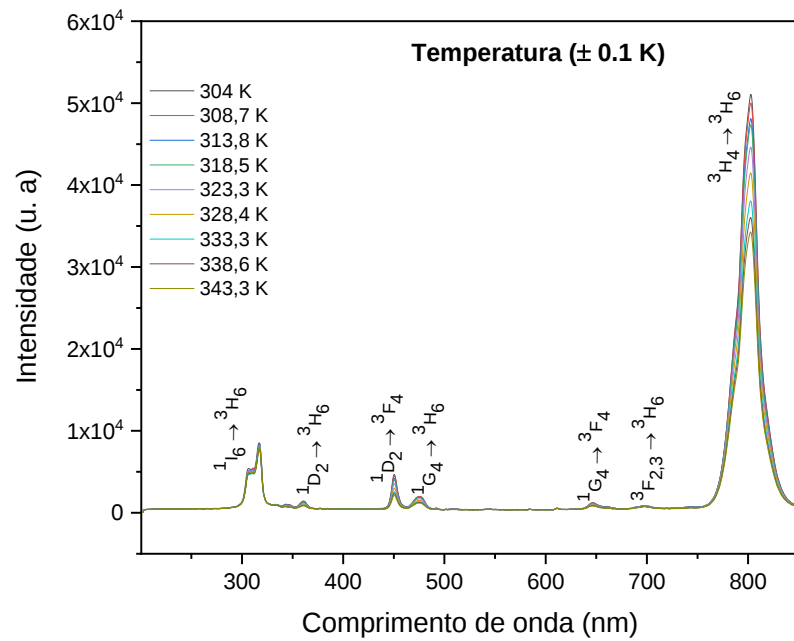


Figura 46: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Tm(0,5).

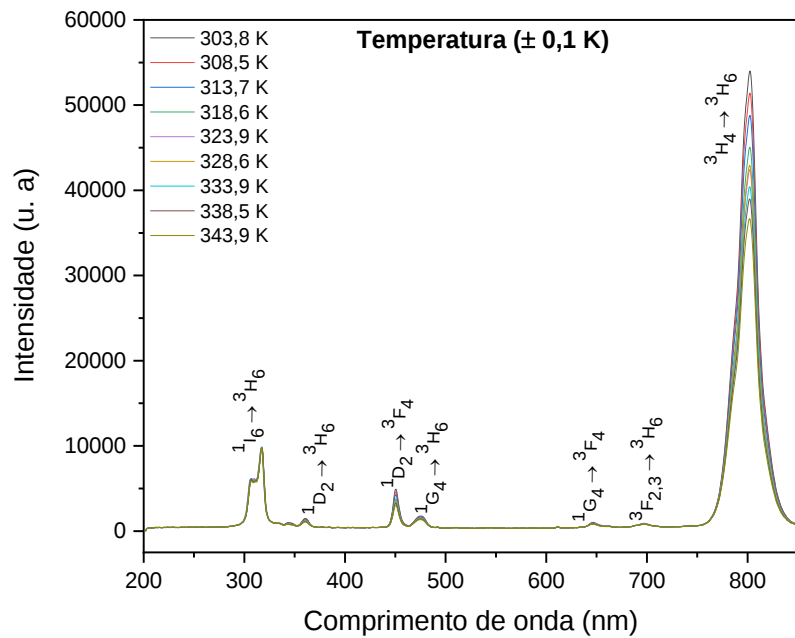


Figura 47: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5).

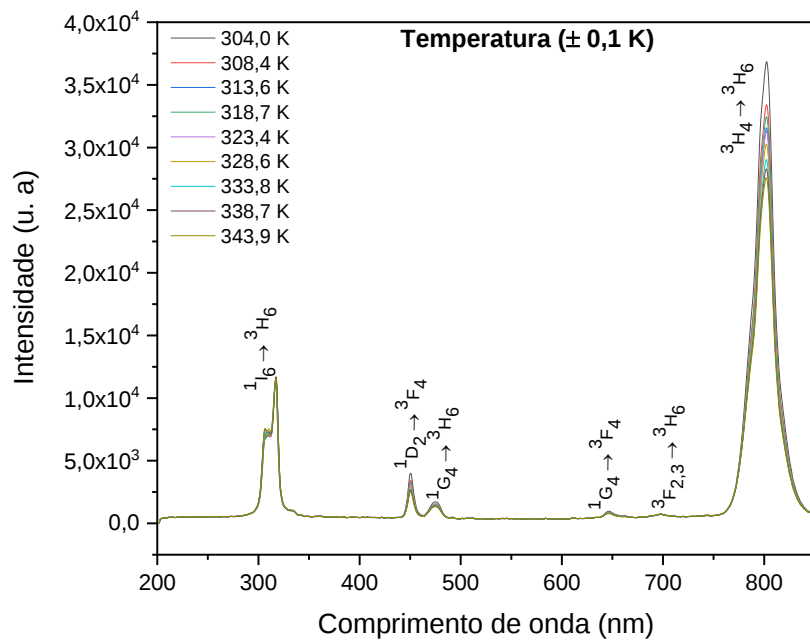


Figura 48: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5).

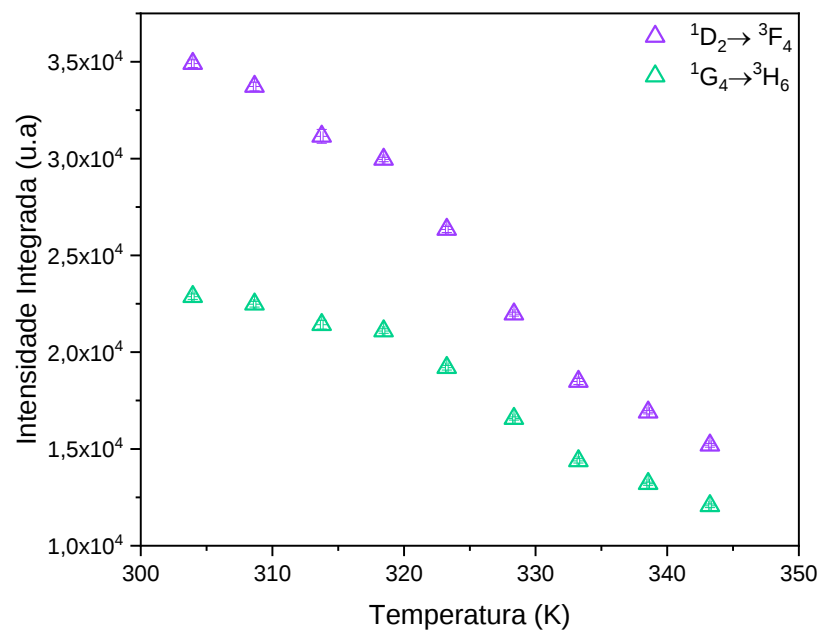


Figura 49: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas $1D_2 \rightarrow 3F_4$ e $1G_4 \rightarrow 3H_6$ de NaYbF₄:Tm(0,5).

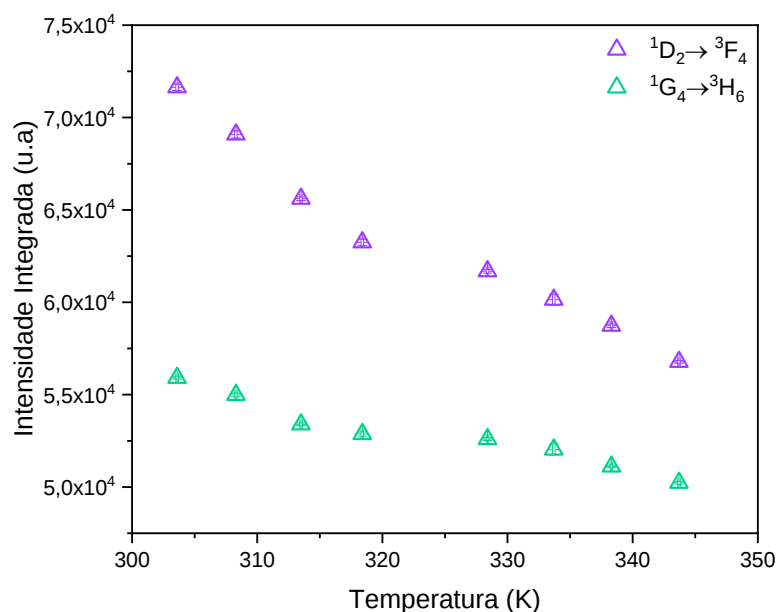


Figura 50: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ de $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)\text{Tm}(0,5)$.

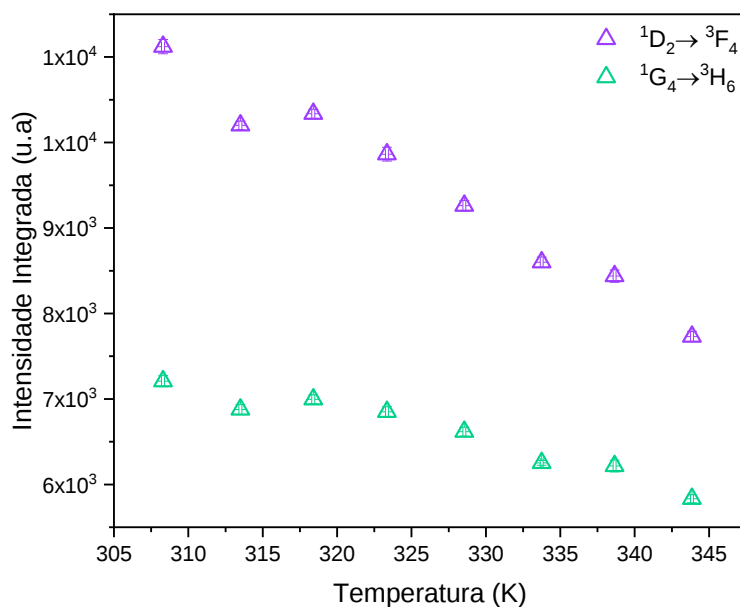


Figura 51: Áreas das intensidades de emissões integradas das transições eletrônicas $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ de $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(29,5)\text{Tm}(0,5)$.

Novamente, para uma descrição precisa da estrutura eletrônica das amostras e razão da intensidade das bandas, os espectros de emissão de *up-conversion* foram tratados pela subtração do espectro adquirido pelo sinal de referência (linha base) e

convertidos como uma função de energia a partir da transformação Jacobiana, pelas equações 3, 4 e 5. As Fig. 52, 53 e 54 representam esta mudança.

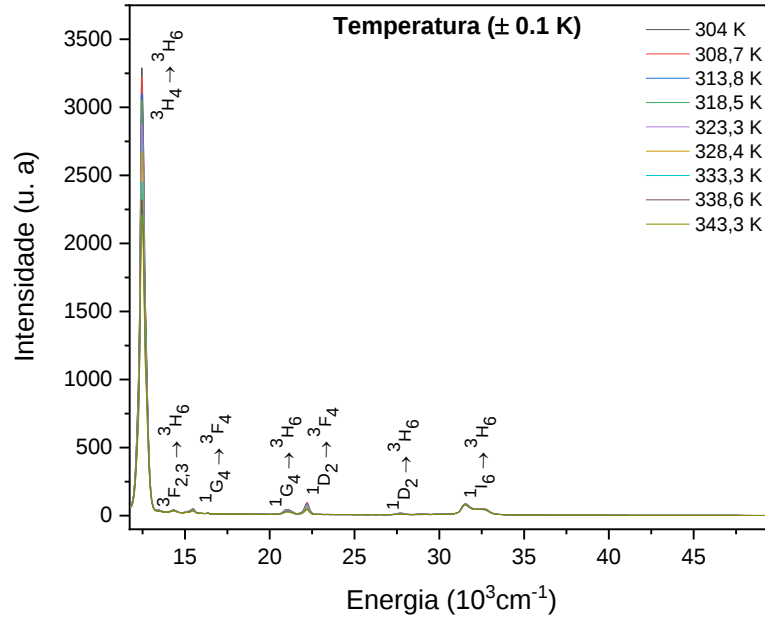


Figura 52: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

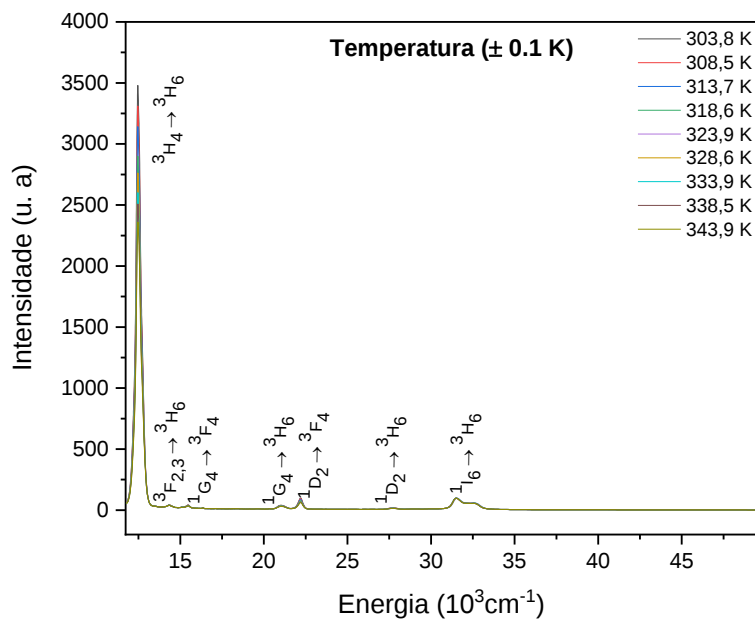


Figura 53: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

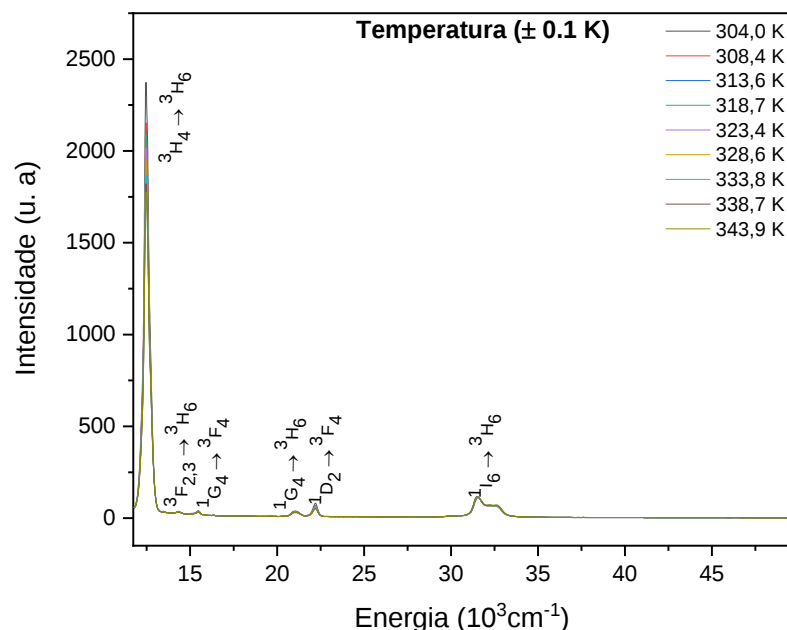


Figura 54: Espectros de emissão em função da temperatura de NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5) convertidos pela transformação Jacobiana.

A partir da razão das áreas integradas destas duas transições, foi possível definir o parâmetro termométrico (Δ), calculado pela equação 10. Diferentes metodologias foram usadas para obter uma curva de calibração, como também foi preciso a exclusão de alguns pontos que apresentaram instabilidade da temperatura para alcançar o ajuste de uma reta. A Fig. 55 foi obtida pela média de 100 espectros para cada temperatura aplicada. A Fig. 56 foi obtida pela média de 50 espectros para cada temperatura aplicada. A Fig. 57 foi obtida por uma seleção de aproximadamente 17 pontos de cada temperatura e realizada a sua média. Observa-se que para ambas o parâmetro termométrico (Δ) aumenta em função com a temperatura. Os erros do parâmetro termométrico (Δ) foram calculados a partir do erro das áreas integradas de cada transição eletrônica.

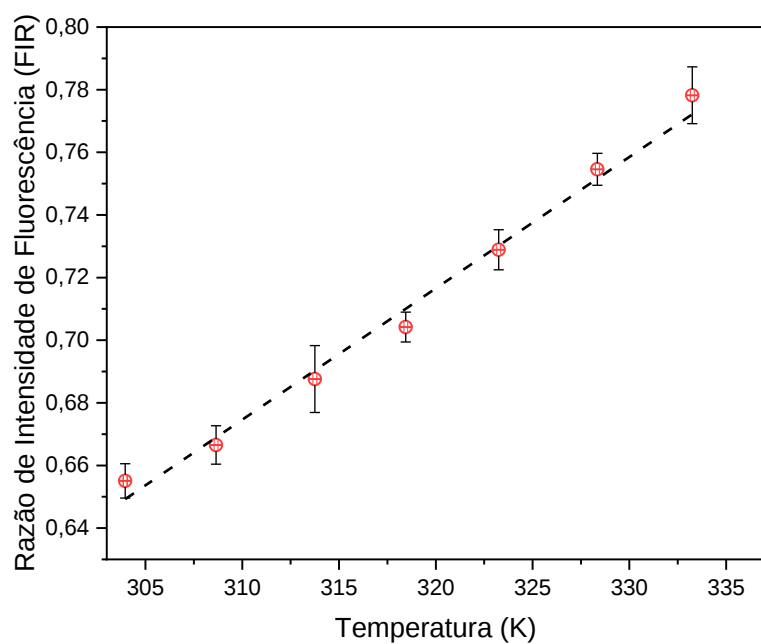


Figura 55: Curva de calibração ($r^2 > 0,987$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF₄:Tm(0,5).

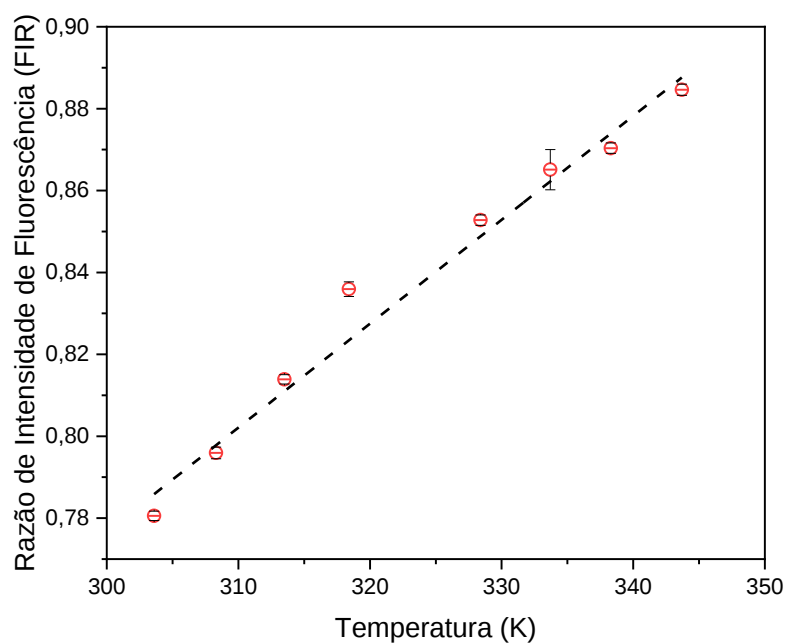


Figura 56: Curva de calibração ($r^2 > 0,981$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5).

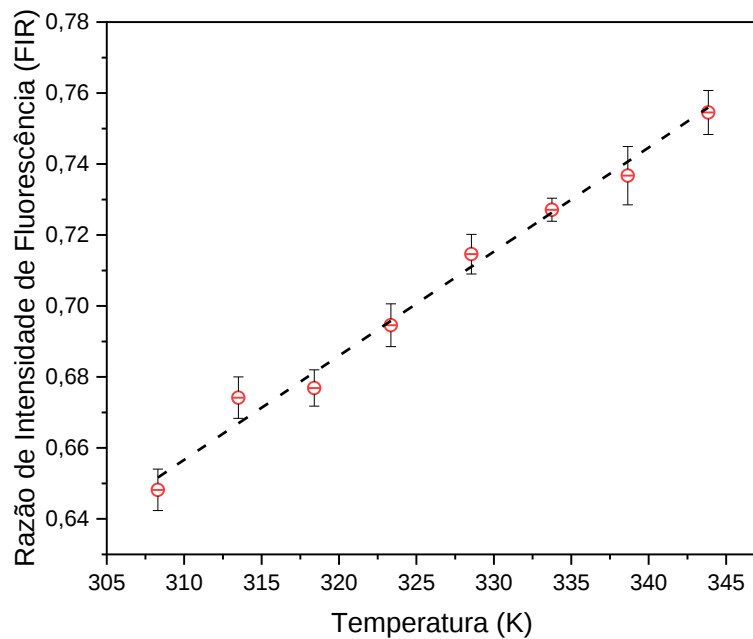


Figura 57: Curva de calibração ($r^2 > 0,987$) correspondente ao parâmetro termométrico (Δ) e o erro na determinação das áreas integradas de cada transição de NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5).

Para avaliar a performance do sensor de temperatura foram calculados a sensibilidade térmica relativa (S_r) e a incerteza da temperatura (δT).

Os valores da sensibilidade térmica relativa (S_r) mudam com a temperatura. À medida em que a temperatura aumenta, diminui significativamente os valores de S_r . As Fig. 58, 59 e 60 representam os valores obtidos de sensibilidade relativa (S_r). A princípio, é mais vantajoso utilizar uma faixa de baixa temperatura para detecção, uma vez que à 308 K, por exemplo, o valor de S_r é ~0,64%, 0,32%, 0,45 % e à 333 K é 0,54%, 0,29%, 0,40% para NaYbF₄:Tm(0,5), NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5), NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5), respectivamente. Porém, em todo caso, mesmo em alta temperatura ainda é possível preservar alta sensibilidade do sensor.

Os valores máximos alcançados são evidenciados na Tabela 7, como também comparados a valores encontrados na literatura.

Tabela 7: Sensibilidade térmica relativa máxima ($S_{r \text{ máx}}$) e sua respectiva temperatura para diferentes materiais inorgânicos dopados com lantanídeos.

Amostra	$S_{r \text{ máx}}$ (%K ⁻¹)	Faixa de T (K)	Referência
NaYbF ₄ :Tm ³⁺	0,021	473,15	37
YVO ₄ :Yb ³⁺ -Tm ³⁺	2,13	1009	60
LaPO ₄ :Yb ³⁺ -Tm ³⁺	3,00	293	129
NaYF ₄ :Tm ³⁺ /Yb ³⁺ @NaYF ₄ :Pr ³⁺	1,53	417	130
NaYbF ₄ :Tm(0,5)	0,64	304	Este trabalho
NaYbF ₄ :Y(9,5)Tm(0,5)	0,32	303,5	Este trabalho
NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5)	0,45	308,2	Este trabalho

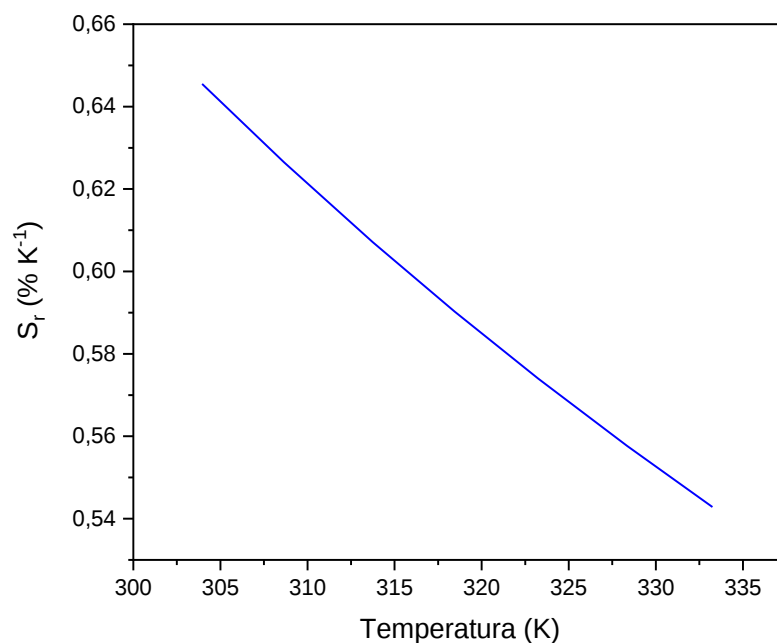


Figura 58: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 304 à 333,2 K para NaYbF₄:Tm(0,5).

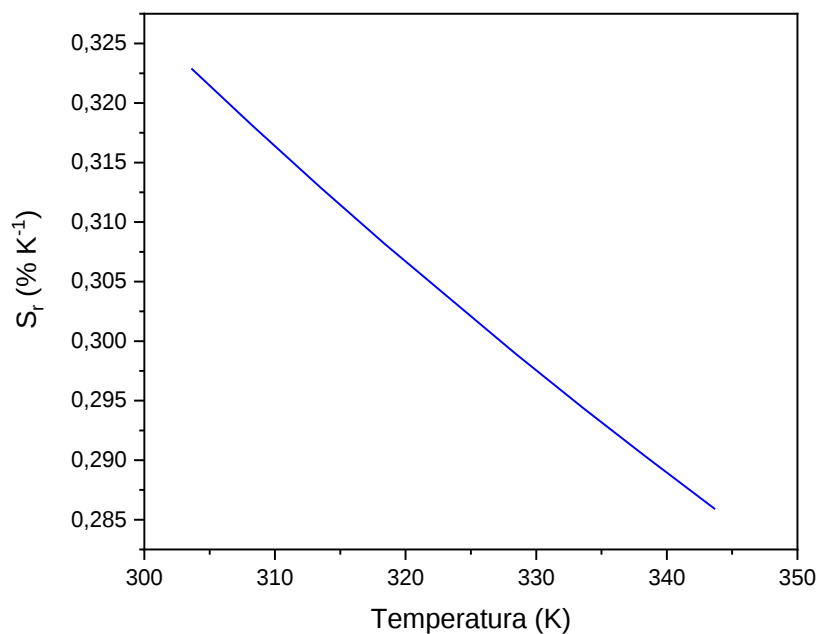


Figura 59: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 303,5 à 343,9 K para $NaYbF_4:Y(9,5)Tm(0,5)$.

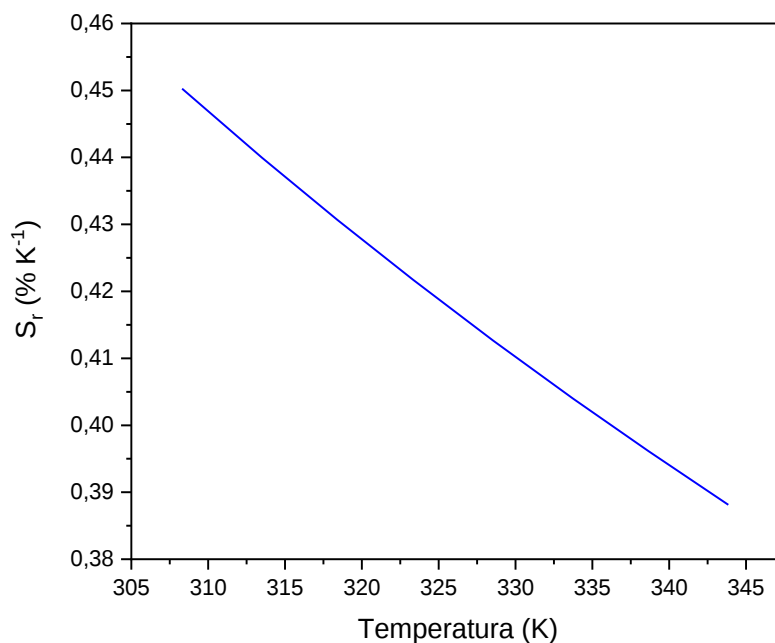


Figura 60: Sensibilidade térmica relativa (S_r) obtida na faixa de temperatura entre 308,2 à 343,9 K para $NaYbF_4:Y(29,5)Tm(0,5)$.

Foram calculados pela equação 13, os valores da incerteza da temperatura (δT) (Fig. 61, 62 e 63), 1,13-2,54 K (304 à 333,2 K), 0,45-1,94 K (303,5 à 343,9 K) e 1,1-

2,8 K (308,2 à 343,9 K), referentes as amostras NaYbF₄:Tm(0,5), NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5), NaYbF₄:Y(29,5)Tm(0,5), respectivamente. Foram detectados alguns pontos com uma maior faixa de δT devido a relação sinal-ruído, o que causa extinção térmica da luminescência.

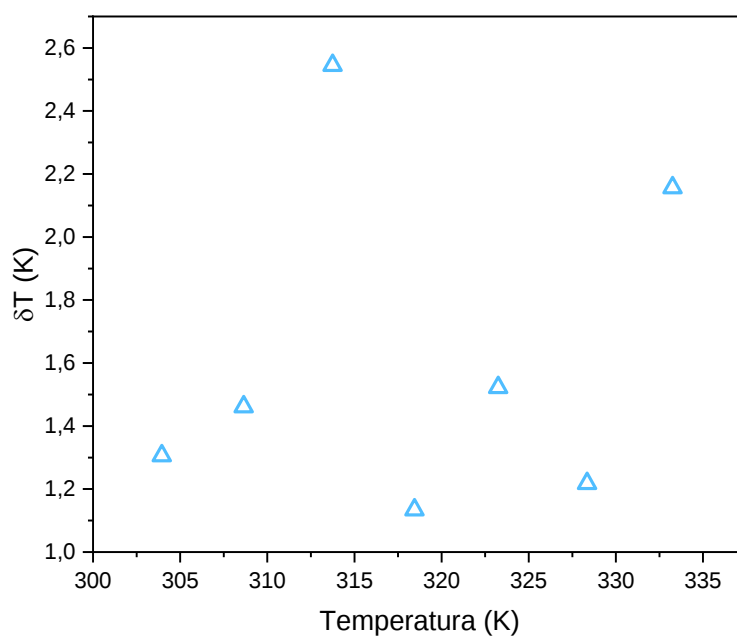


Figura 61: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 304 à 333,2 K para NaYbF₄:Tm(0,5).

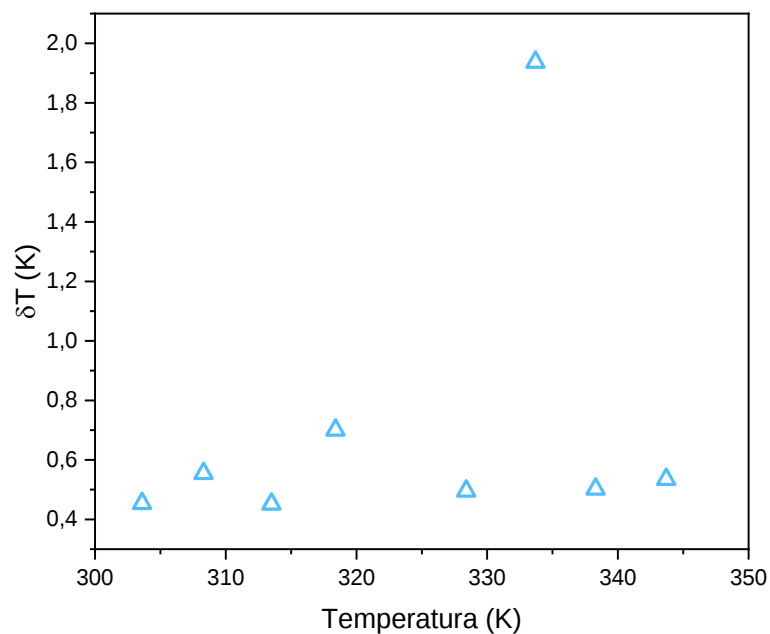


Figura 62: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 303,5 à 343,9 K para NaYbF₄:Y(9,5)Tm(0,5).

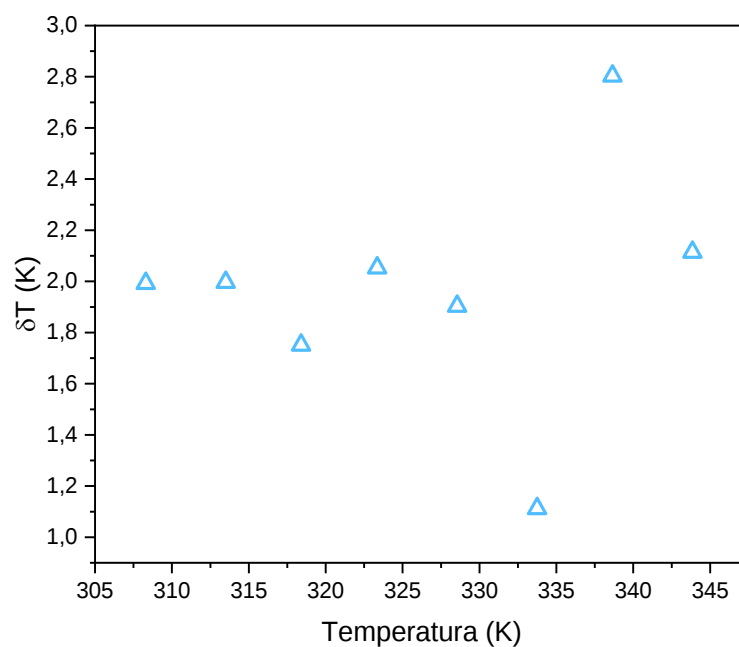


Figura 63: Incerteza da temperatura (δT) obtida na faixa de temperatura entre 308,2 à 343,9 K para NaYbF₄:Y(29,5)Tm(0,5).

**Capítulo 3 – Preparação de aerogéis
compósitos de TiO₂/UCPs: estudos das
propriedades estruturais,
espectroscópicas e aplicação em
fotocatálise**

3.1 Introdução ao capítulo 3

Géis úmidos de TiO_2 /UCPs foram preparados pela metodologia sol-gel, seguida de reações químicas de hidrólise-condensação promovidas por catálise ácida e gelificação iniciada por epóxido.

Sistemas com cadeias poliméricas inorgânicas são formados após a adição do butóxido de titânio e sua hidrólise-condensação em meio ácido (Figura 64). Os grupos alcóxido ($-\text{OR}$) são substituídos por grupos hidroxila ($-\text{OH}$) por meio de um ataque nucleofílico da água. Em seguida, ocorrem reações de condensação, formando as partículas sol e liberando água. Durante o processo de gelificação, as reações de policondensação são contínuas e nesta etapa, acontece a alcoxilação, ou seja, a liberação do álcool.

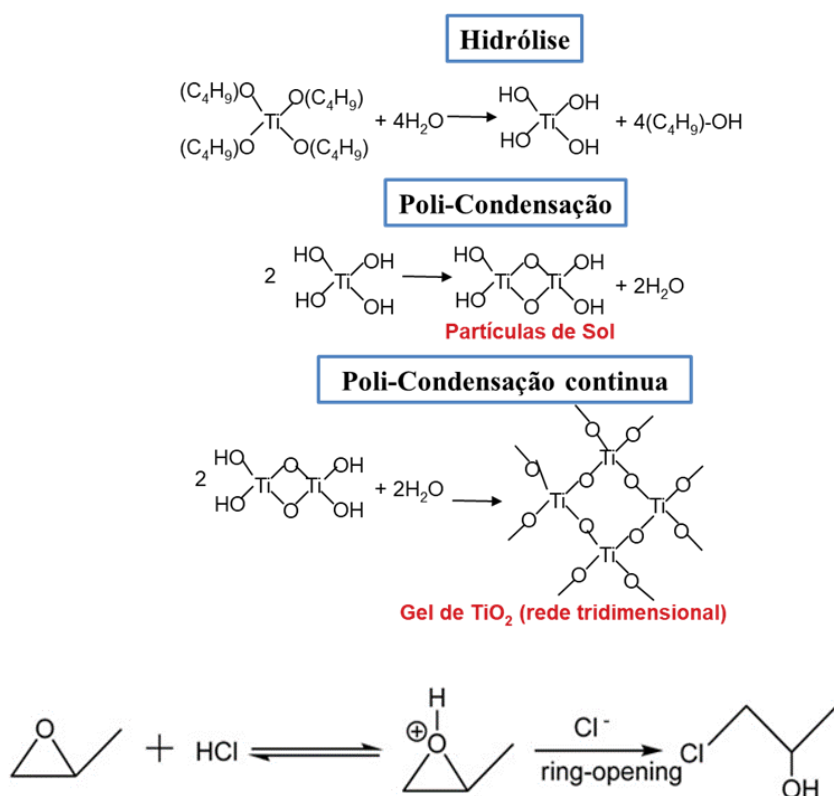


Figura 644: Reações de hidrólise e condensação no processo sol-gel e reações envolvidas na ação do epóxido.⁸⁴

Em consequência da taxa excessivamente alta de condensação e hidrólise do alcóxido metálico, o óxido de propileno, no qual possui um grupamento epóxido é adicionado para reagir lentamente com o íon hidrogênio, elevando o pH do meio e favorecendo a condensação das cadeias poliméricas de óxido de titânio formadas e promovendo a rápida gelificação do material de maneira controlada, método ideal para

incorporação de géis compósitos ao formar o gel óxido de metal de transição ao redor das partículas em suspensão.⁸⁴

O gel formado requer uma etapa de cura chamada de “envelhecimento” que pode decorrer em horas ou dias. Adicionalmente, o gel foi lavado várias vezes com etanol para garantir a total troca do butanol e retirada de reagentes residuais. Após, a secagem supercrítica com CO₂, uma rede inorgânica tridimensional porosa foi formada.

Neste capítulo serão mostrados os resultados que foram obtidos por meio da caracterização das propriedades ópticas e estruturais para os aerogéis de TiO₂ e aerogéis compósitos de TiO₂/UCPs.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Materiais

- Butóxido de titânio (Sigma-Aldrich)
- Óxido de propileno (Sigma-Aldrich)
- Ácido clorídrico 37% (Qhemis)
- 1-butanol (Neon)
- Etanol absoluto (Neon)
- Corante cristal violeta, solução concentrada 1% (Qhemis)

3.2.2 Síntese dos aerogéis de TiO₂ dopados com UCPs

Os aerogéis monolíticos de TiO₂ com UCPs foram preparados a partir de método de gelificação assistida por epóxido e secagem controlada em CO₂ supercrítico.

Os compósitos foram formados a partir de diferentes concentrações de UCPs, como citado na Tabela 8. Aerogéis de TiO₂ também foram preparados como uma amostra de referência para comparações futuras.

Tabela 8: Proporção usada para preparo dos géis de TiO₂/UCPs.

Amostra	Quantidade Butóxido de titânio	Quantidade UCPs	Proporção (TiO ₂ :UCPs)
Aerogel TiO₂	700 µL	-	-
Aerogel TiO₂/NaYbF₄:Tm(0,5)	700 µL	160 mg	(1:1)
Aerogel TiO₂/NaYbF₄:Tm(0,5)	700 µL	80 mg	(1:1/2)
Aerogel TiO₂/NaYbF₄:Y(9,5)/Tm(0,5)	700 µL	160 mg	(1:1)
Aerogel TiO₂/NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5)	700 µL	160 mg	(1:1)

Primeiramente, foi realizada uma avaliação de solventes como etanol, isopropanol e 1-butanol para dispersão das partículas e formação dos géis, logo o 1-butanol exibiu melhor desempenho em relação à dispersão e formação de géis homogêneos, sendo portanto, escolhido para preparação dos géis.

Cada porção de partícula foi dispersa em 10 mL de 1-butanol e mantidas sob sonicação por 1 h. A fim de iniciar o processo de hidrólise e condensação, foram adicionados 250 µL de HCl concentrado, 140 µL de água milli-Q e 700 µL de butóxido de titânio como material precursor em um tubo falcon, na respectiva ordem. O sistema foi mantido em uma incubadora shaker com agitação orbital controlada durante 30 min. A amostra referência (TiO₂) foi realizada sob as mesmas condições (sem adição de partículas). Para iniciar a gelificação dos materiais, foi usado como agente gelificante 1 mL do óxido de propileno, que possui em sua estrutura química um grupo epóxido que atua capturando prótons do meio, promovendo assim reações de condensação das espécies precursoras da rede de óxido de titânio no meio. Os géis foram colocados em moldes de polipropileno e foram realizadas várias lavagens com etanol para a remoção do butanol por aproximadamente 1 semana (etapa de envelhecimento dos géis). Em seguida, as amostras foram transferidas para uma autoclave de secagem supercrítica com CO₂. Resumidamente, o solvente é substituído dos poros dos géis por CO₂ líquido. A temperatura é elevada em aproximadamente 50°C sob controle da pressão do sistema entre 1400-1600 psi, de

modo que líquido passe para o fluido supercrítico. Por último, a pressão do sistema é diminuída para obtenção dos aerogéis. O pó branco obtido foi macerado e submetido à um tratamento térmico em 600 °C por 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min para obtenção da fase anatase do TiO₂ e partículas β-NaYbF₄ hexagonais. O procedimento experimental pode ser representado pela Fig. 65.

Um detalhe observado a olho nu, foi que a adição de uma maior concentração de UCPs na preparação de géis de TiO₂ aumentou a sua estabilidade mecânica.

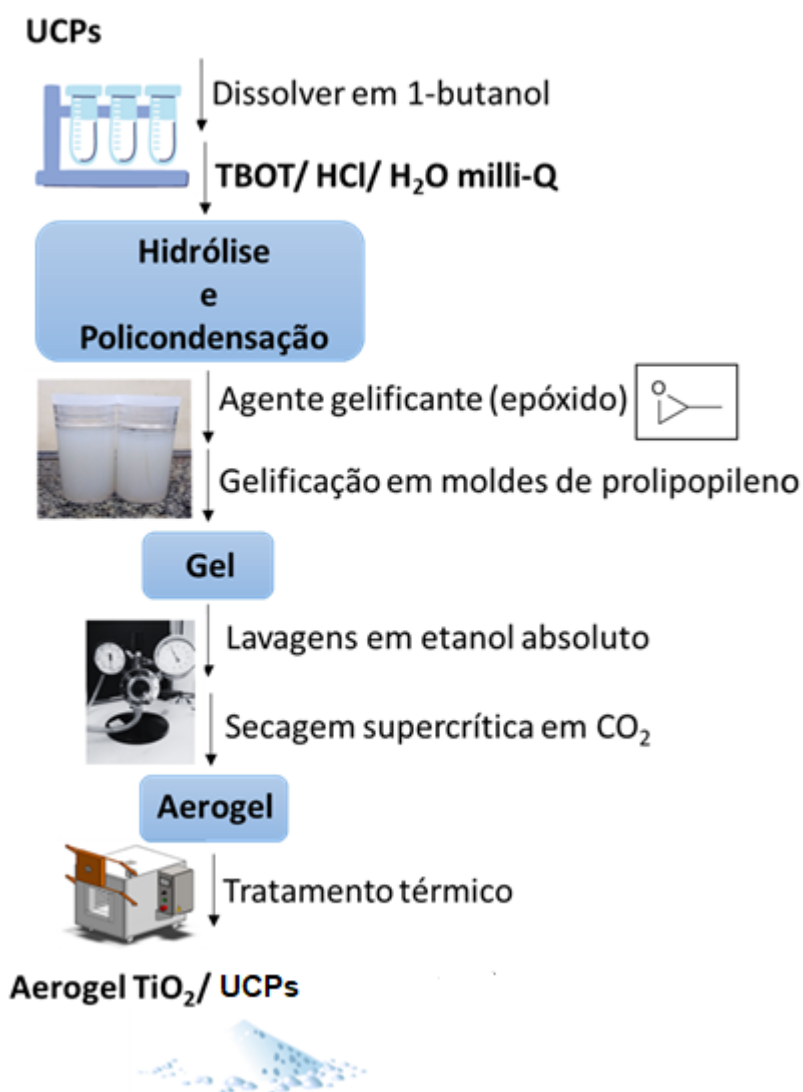


Figura 65: Diagrama esquemático para preparação de aerogéis de TiO₂ dopados com UCPs NaYbF₄:Tm³⁺.

3.2.3 Experimentos fotocatalíticos da degradação do corante cristal violeta (CV)

Para estudar a efetividade dos aerogéis de TiO₂ dopadas com UCPs na fotodegradação da solução de corante CV (5 ppm), foi montado um sistema para

irradiação com um laser de 980 nm. 7 mg das partículas foram dispersas em 1 mL água milli-Q e transferidas para um ultrassom ao decorrer de 30 min. Em seguida, foi preparada uma solução do corante cristal violeta (CV, 10 ppm). Desta solução, foi retirado 1 mL e misturado a suspensão de aerogel com partículas em uma cubeta de quartzo sob agitação magnética. Foi retirado do sistema 1,2 mL e transferido para um eppendorf para centrifugação à 10000 rpm durante 10 min. A mudança na concentração do corante foi observada pelo pico de absorbância característico corrigido pela linha base no espectrofotômetro UV-Vis usando 1 mL de sobrenadante sob agitação constante e irradiação com um laser de 980 nm à 1000 mW de potência. À cada 1 h foram retiradas alíquotas e realizada a medida. O experimento foi mantido a uma temperatura entre $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Os espectros de absorbância foram obtidos para estudar a fotodegradação do corante cristal violeta (CV) com um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Varian) e correção da linha base. O cálculo da porcentagem de fotodegradação do corante CV foi realizado usando a equação 16. Os perfis cinéticos de fotodegradação do corante na presença dos aerogéis compósitos sobre irradiação NIR foram ajustados segundo modelo cinético de pseudo-1ª ordem, empregando ajuste de decaimento exponencial segundo a equação 16, abaixo.⁷² A partir de tal ajuste determinou-se valores de constante cinética observável (k_{obs}), que foram empregadas para comparação relativa da atividade fotocatalítica dos materiais. A Fig. 66 representa o esquema montado para o experimento.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{obs} \cdot t} \quad \text{Equação (16)}$$

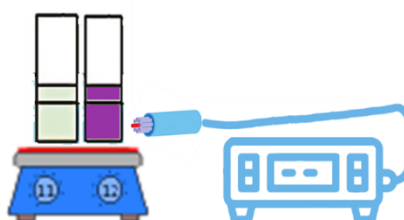


Figura 66: Experimento conduzido para estudar a fotodegradação do corante CV sob irradiação de um laser de 980 nm e agitação constante.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras depositadas em uma fita de carbono.

A aquisição de imagens foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo frio (FE-SEM; JEOL modelo 7500F) com as seguintes condições operacionais: tensão de aceleração de 2 kV e corrente de emissão de 10 uA, sonda de corrente de 9, distância de trabalho de 7,7 mm e modo de imagem de elétron secundário (SE).

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X de pó das amostras foram adquiridos com um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance operado a 30 mA e 30kV empregando radiação de raios-X Cu K α filtrada por Ni ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) uma taxa de varredura de 1° min^{-1} na faixa 2θ de 10° a 72° .

3.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos usando um Espectrofotômetro Raman modelo LabRAM HR 800 (Horiba Scientific) equipado com laser He-Ne de 632,81 nm. Os espectros foram coletados na faixa de $20\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ com um tempo de aquisição de 1s, 40 varreduras e lente objetiva de 50x.

3.3.4 Fisissorção de N₂ (Método BET)

Medidas de fisissorção de N₂ das amostras foram realizadas em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics (Micromeritics, E.U.A). Para a remoção da água adsorvida, as amostras foram tratadas a 120°C por 12 horas. Essas medidas foram realizadas no grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo, Instituto de Física de São Carlos, na Universidade de São Paulo (USP).

3.3.5 Densidade de potência do laser (DP)

A potência e o perfil do feixe do laser foram medidos usando um medidor de potência (FieldMaxII – TOP OP – 2 Vis, Coherent), detector e uma câmera CCD

(BC106N – VIS / M, Thorlabs) acoplada a dois filtros de densidade neutra (NE02B-B - Ø25 mm e NG11-B, Thorlabs).

O perfil do feixe foi adquirido pelo software Thorlabs Beam 7.0 com um número médio de varreduras dentro de 3-250 para garantir uma relação sinal-ruído semelhante em todas as medições.

Os valores de intensidade do perfil do feixe obtidos foram relacionados a densidade de potência e a potência real de saída do laser (representada por P_M) medida com o medidor de potência (2,78 mW; 6,01 mW; 9,21 mW; 12,40 mW; 15,7 mW e 18,84 mW com um laser de 980 nm). Os cálculos da densidade de potência são mostrados no Apêndice A – Cálculo da densidade de potência. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

3.3.6 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão de *up-conversion* foram obtidos por um espectrômetro portátil (MAYA Pro 2000, Ocean Insight) usando tempo de integração de 250 ms, média de 3 varreduras. Um filtro óptico passa-banda (FGS550, Thorlabs) foi colocado entre o feixe do laser e da amostra para cortar o sinal do laser utilizado.

A excitação foi realizada com um laser de 980 nm BrixX 980-1000 HD, Omicron Laser) a uma frequência de 1,5 MHz, foi focado através de uma lente óptica (distância focal de 12,5 cm) para aumentar a densidade de potência de 3,49 à 8,52 W.cm⁻² (Fig. 26 e 27).

Os dados foram tratados usando o software Matlab. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

3.3.7 Rendimento quântico absoluto

Os rendimentos quânticos de emissão absoluta foram medidos sem controle de temperatura externa usando um espectrômetro de rendimento quântico fotoluminescente absoluto Quantaurus-QY Plus UV-NIR (C13534-31, Hamamatsu), com uma lâmpada de Xenon 150 W acoplada a um monocromador para discriminação de comprimento de onda, uma esfera de integração como câmara de amostra e dois

detectores nas faixas do visível e NIR (BT-CCD, 300-950 nm, e InGaAs, 900–1650 nm).

Para excitação de 980 nm, um diodo laser externo (FC 980–5W, CNI Lasers) foi usado. A densidade de potência do laser foi ajustada entre 29,4 à 580,5 W.cm⁻². A área de iluminação no porta-amostra é 0,0025 cm² de acordo com o fabricante. Ao invés de medir uma amostra como branco, a correção da absorção de fótons e espalhamento foi obtida a partir de uma sequência de três medições para cada amostra e a média relatada. O método tem precisão de 10%.

Este equipamento mediu o rendimento quântico absoluto usando a densidade de potência espectral de referência, registrada com um porta-amostra vazio e a densidade de potência espectral da amostra, obtida nas mesmas condições experimentais, mas na presença da amostra.

O software do equipamento calcula o rendimento quântico de emissão usando as faixas de integração de comprimento de onda para excitação e emissão. Essas medidas foram realizadas no grupo Phantom-G, no CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, na Universidade de Aveiro, Portugal.

3.3.8 Espectroscopia UV-vis

A fotodegradação do corante cristal violeta (CV) foi analisada com um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Varian).

3.4 Resultados e discussões

3.4.1 Caracterização estrutural e morfológica

A morfologia mesoporosa do aerogel de TiO_2 /UCPs em diferentes concentrações é representada pela Fig. 67.

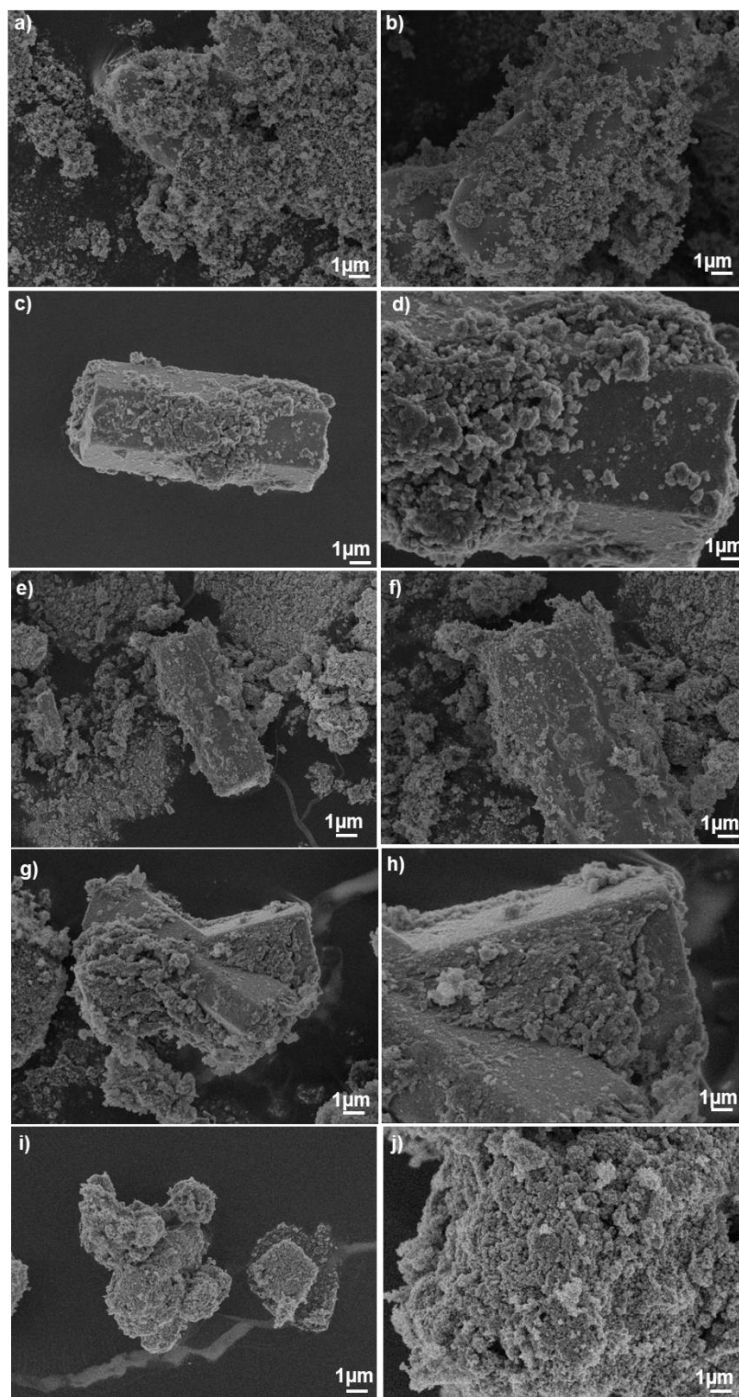


Figura 67: Imagens de MEV das UCPs aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$ com tratamento térmico em a) e b); $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(9,5)/\text{Tm}(0,5)$ em c) e d) sem tratamento térmico; com tratamento térmico em e) e f); $\text{NaYbF}_4:\text{Y}(29,5)/\text{Tm}(0,5)$ em g) e h) sem tratamento térmico; com tratamento em i) e j).

As imagens da Fig. 67 mostram a formação de um material compósito, no qual as partículas dispersas em forma de microbastões foram revestidas com uma rede tridimensional porosa.

Os padrões de difração de raios X de pó (DRX) representados pela Fig. 68 comprovam a estrutura cristalina e composição das fases da amostra aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

O difratograma apresenta cristais de fases hexagonais ($\beta\text{-NaYbF}_4$) com picos de difração em $17,3^\circ$ (100), $23,6^\circ$, $28,6^\circ$, $29,6^\circ$, $30,1^\circ$ (110), $31,1^\circ$ (011), $32,7^\circ$, $33,2^\circ$, $34,9^\circ$ (200), $35,8^\circ$, $39,9^\circ$ (111), $43,8^\circ$ (021), $45,4^\circ$, $46,7^\circ$ (210), $49,6^\circ$, $50,5^\circ$, $51,4^\circ$, $52,7^\circ$ (002), $53,3^\circ$ (300), 54° (121), 55° (102), $56,4^\circ$, $59,2^\circ$, $61,3^\circ$, $61,9^\circ$ (112), $64,7^\circ$ (022), $65,4^\circ$ (310), $69,4^\circ$, $70,4^\circ$, $71,4^\circ$ (131), 73° (122), $75,2^\circ$, $76,7^\circ$, $78,3^\circ$ (302), $79,2^\circ$ (041) referente ao PDF nº 04-022-5331. Picos da fase anatase do TiO_2 são encontrados em $25,4^\circ$ (101), $37,9^\circ$ (004), $47,5^\circ$ (200), $62,7^\circ$ (204) referente ao PDF 21-1272.

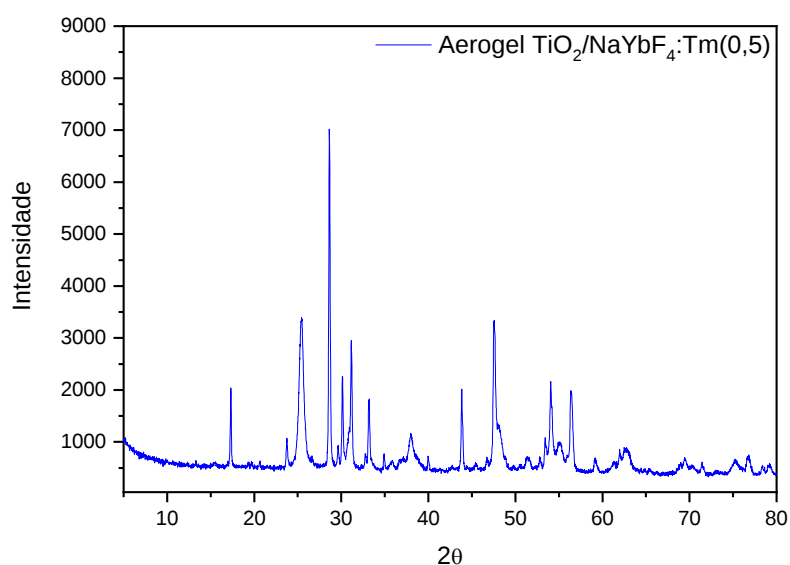


Figura 68: Difratograma de raios X de pó da amostra aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

A espectroscopia Raman é uma técnica importante para investigar os modos vibracionais das fases cristalinas do dióxido de titânio (Fig. 69). Bandas finas são observados em 62 cm^{-1} , bandas com um ombro em 116 cm^{-1} e três bandas mais alargadas na região de alta frequência localizados em torno de 316 , 438 , 557 cm^{-1} . A fase anatase tem um grupo espacial D_{4h} ($I4_1/amd$) com seis modos vibracionais ativos Raman, $A_{1g} + 3B_{1g} + 2E_g$. As seis bandas permitidas no espectro Raman de primeira

ordem estão localizadas em 144 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 519 (B_{1g}) e 639 (E_g) cm^{-1} .

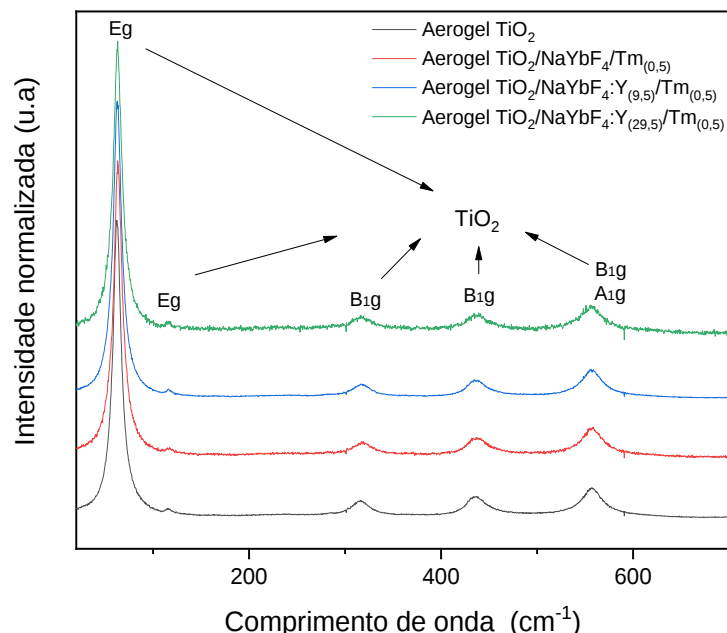


Figura 69: Espectros Raman das amostras de aerogel de TiO_2 e aerogel de TiO_2/UCPs representando a fase anatase.

A área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros das UCPs, aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico e aerogel de TiO_2/UCPs com e sem tratamento térmico são parâmetros altamente significativos para determinar suas propriedades de superfícies, tais como adsorção e catálise. Com o objetivo de investigar a possibilidade de aplicação dos aerogéis para adsorção e fotocatalise, a área superficial específica, a distribuição do tamanho e volume dos poros dos aerogéis foram determinadas pelo método de Fisissorção de N_2 (BET). As isotermas são apresentadas nas Fig. 70, 71 e 72, enquanto a Tabela 9 mostra os valores de propriedades estruturais.

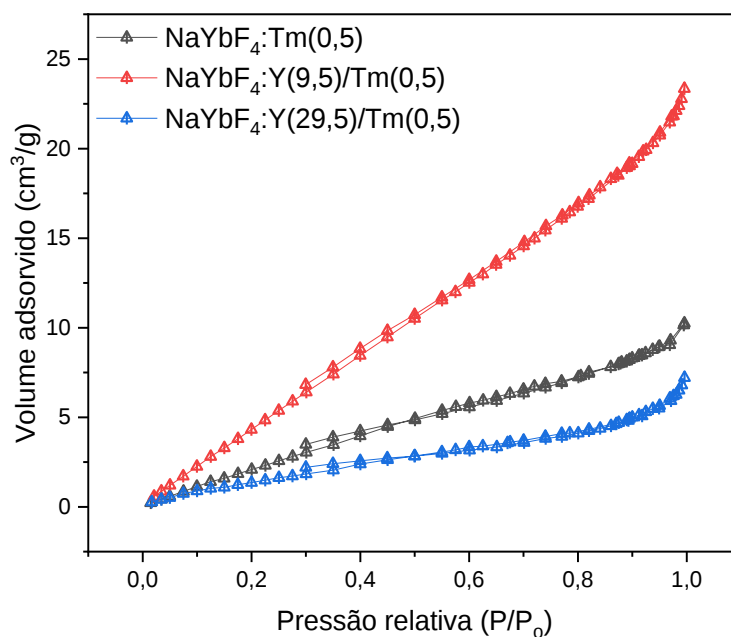


Figura 70: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras UCPs.

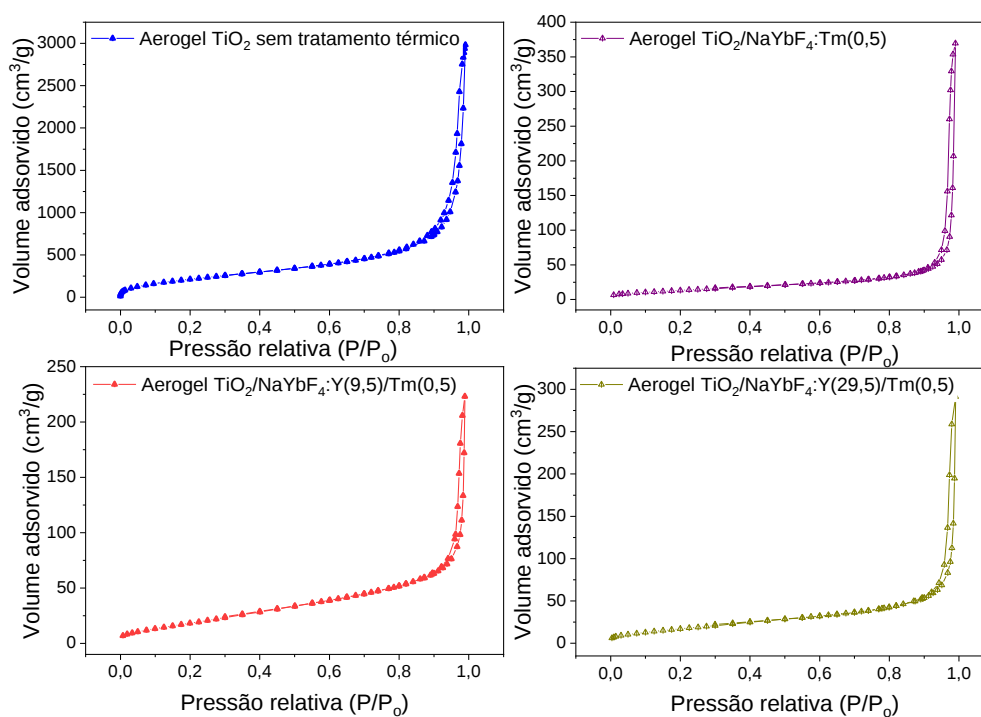


Figura 71: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de aerogel de TiO₂ sem tratamento térmico e aerogel de TiO₂/UCPs.

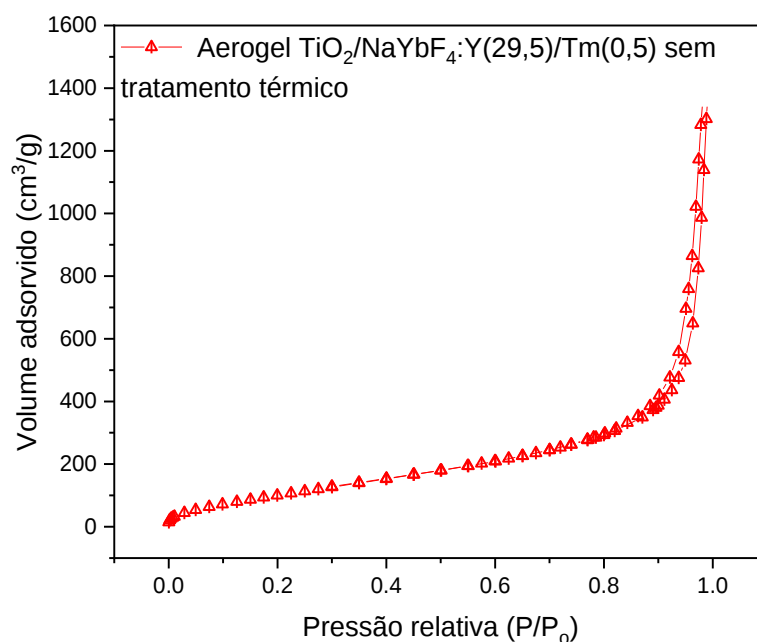


Figura 72: Isotermas de adsorção-desorção de N₂ das amostras de aerogel de TiO₂/NaYbF₄:Y(29,5)/Tm(0,5) sem tratamento térmico.

Tabela 9: Propriedades estruturais (área de superfície – BET, volume e tamanho de poro) das amostras das UCPs, aerogel de TiO₂ sem tratamento térmico e aerogel de TiO₂/UCPs com e sem tratamento térmico.

Amostra	Área de superfície - BET (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
NaYbF ₄ :Tm(0,5)	15,2	0,02	41
NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5)	15,0	0,04	44
NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5)	6,7	0,01	67
Aerogel de TiO ₂ sem tratamento térmico	836,0	4,61	221
Aerogel de TiO ₂ / NaYbF ₄ : /Tm ³⁺ (0,5)	49,8	0,57	460

Aerogel de TiO ₂ / NaYbF ₄ :Y(9,5)/Tm(0,5)	72,6	0,34	190
Aerogel de TiO ₂ / NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5)	66,7	0,45	270
Aerogel de TiO ₂ / NaYbF ₄ :Y(29,5)/Tm(0,5) sem tratamento térmico	412,2	2,25	218

O formato da isoterma está relacionado ao tipo de porosidade do sólido. Conforme exibido pela Fig. 70, as isotermas obtidas para as partículas UCPs são classificadas pelo tipo III, típicas de materiais pouco ou não porosos no qual a interação entre gás e sólido é fraca.¹³¹ Tal natureza também é indicada pelos baixos valores obtidos das propriedades texturais desses materiais (Tabela 9) e consistente com a microestrutura de microbastões de superfície lisa evidenciada na caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como discutido no capítulo anterior. Por outro lado, as isotermas dos aerogéis compósitos (Fig. 71 e 72) podem ser classificadas como isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1, indicando material mesoporoso constituído de mesoporos cilíndricos e uniformes, estrutura de poros tipicamente observada para estruturas tridimensionais constituídas de partículas esféricas agregadas.⁷² Adicionalmente, a estrutura mesoporosa é confirmada pelos seus altos valores de área de superfície, tamanho e volume de poros, sendo tais valores inferiores para os materiais tratados termicamente, o que é esperado de acordo com a literatura devido ao processo de cristalização do titânio (como indicado pela caracterização por espectroscopia raman), aumento do tamanho de cristalito e coalescência dos poros. Em todo caso, não foram observadas mudanças significativas no comportamento das isotermas em função da temperatura, o que indica que a estrutura dos poros foi preservada.

3.4.2 Caracterizações de luminescência

Medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo foram obtidas a partir do aerogel de TiO₂/UCPs sob excitação de um laser em 980 nm à temperatura ambiente. A amostra apresentou uma emissão intensa azul visível ao olho nu. Para um estudo mais detalhado dos processos de conversão ascendente de energia dos íons Tm³⁺, os espectros de emissão foram obtidos em função da densidade de potência de excitação aplicada sobre uma faixa de 3,49 à 8,52 W.cm⁻².

Os espectros de emissão de conversão ascendente de energia do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}(0,5)$ foi obtido usando um filtro óptico passa-banda (FGS550, Thorlabs). A Fig. 31, do capítulo 2, representa o seu espectro de transmitância fornecido pelo fabricante.

A Fig. 73 representa a emissão de *up-conversion* da amostra aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}(0,5)$.

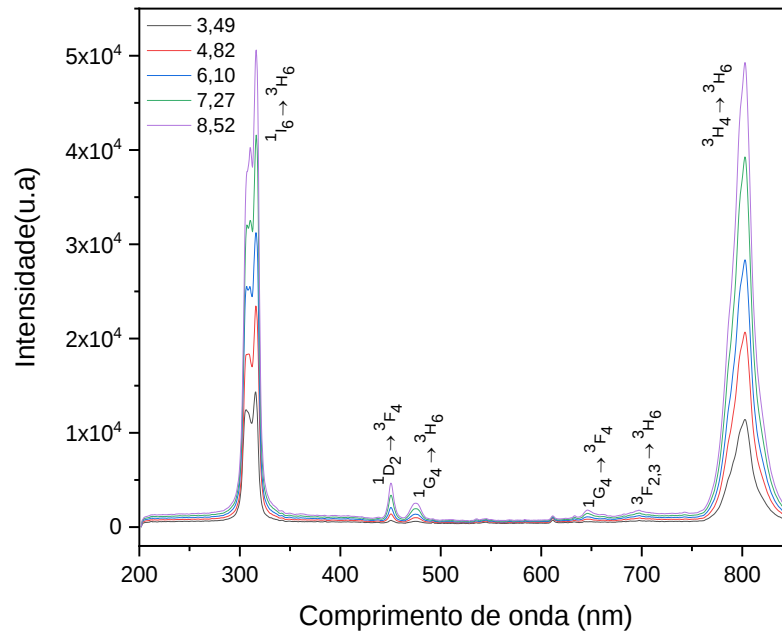


Figura 73 : Espectros de emissão em função da densidade de potência para a amostra de aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

Após excitação com o laser de 980 nm, foram obtidas seis bandas de emissão nítidas na região do UV em aproximadamente 315 nm na região do visível em 450, 475 e na região do vermelho 646, 697, 802 nm referentes as transições eletrônicas radiativas intraconfiguracionais 4f-4f, ou seja, emissão de conversão ascendente de energia anti-Stokes dos íons Tm^{3+} ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$), ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), respectivamente.

Analisando os espectros, à medida em que se aumentou a densidade de potência empregada houve um aumento na intensidade da emissão a qual compreende-se que há uma dependência entre estas variáveis. Além disso, o aumento de intensidade significativo da banda referente à transição eletrônica $^1\text{I}_6 \rightarrow$

$^3\text{H}_6$ evidencia a sobreposição das linhas de emissão dos íons Tm^{3+} e o fotocatalisador TiO_2 .

Os espectros de emissão de *up-conversion* foram tratados pela subtração do espectro alcançado pelo sinal de referência (linha base) e posteriormente, foram convertidos de comprimento de onda para energia usando a transformação Jacobiana, de acordo com as equações 3, 4 e 5. A Fig. 74 representam esta mudança.

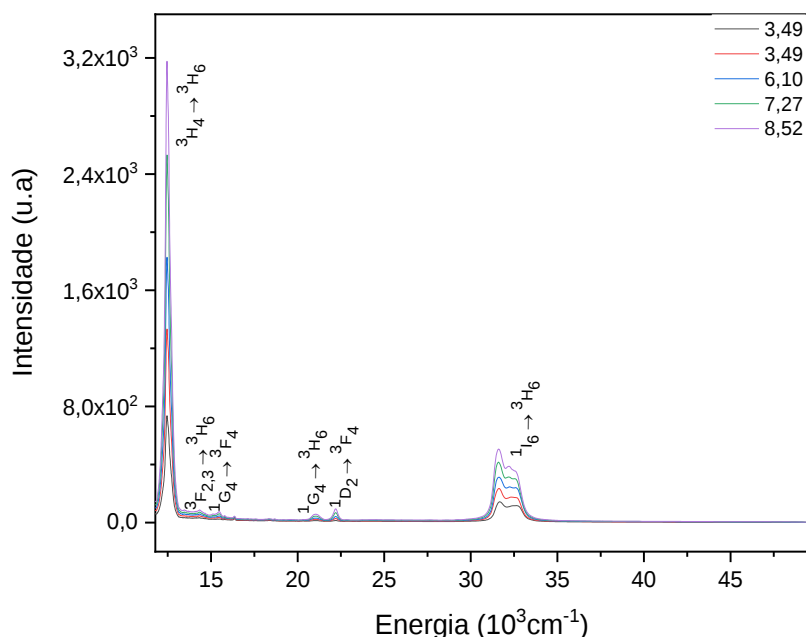


Figura 74: Espectros de emissão em função da densidade de potência do aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$ convertidos pela transformação Jacobiana.

Para esclarecer os mecanismos de conversão ascendente de energia foram calculados usando a equação (1) mencionada no capítulo 1. Assim, foram obtidos os números de fótons que envolvem estes processos por meio do Fit Gauss de cada transição eletrônica dos espectros de emissão da Fig. 75.

A partir dos cálculos estudados, foram obtidas curvas log-log e conforme representado, as inclinações obtidas por ajuste linear correspondem ao número de fótons de aproximadamente 2 e 3, o que são esperados para a emissão de amostras contendo íons Tm^{3+} . Os valores do coeficiente angular (n) das transições eletrônicas estão simplificados na Tabela 10.

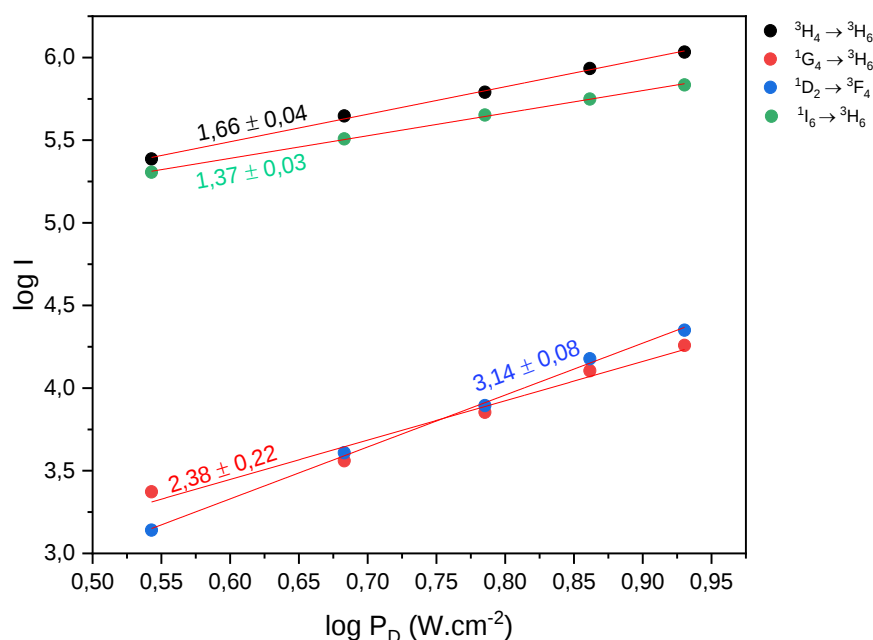


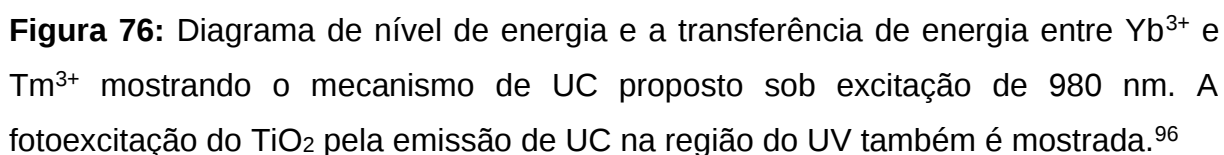
Figura 75: Gráfico log-log da dependência da densidade de potência do laser e emissão de UC do aerogel TiO₂/NaYbF₄:Tm(0,5).

Tabela 10: Comparação dos valores de n das transições eletrônicas das partículas com outros dados da literatura.

Transição eletrônica	Aerogel de TiO ₂ NaYbF ₄ :Tm (0,5)	Ref. 37
³ H ₄ -> ³ H ₆	1,66 ± 0,04	1,99
¹ G ₄ -> ³ H ₆	2,38 ± 0,22	2,82
¹ D ₂ -> ³ F ₄	3,14 ± 0,08	3,18
¹ I ₆ -> ³ H ₆	1,37 ± 0,03	

O mecanismo para a atividade fotocatalítica conduzida por NIR da amostra aerogel TiO₂/NaYbF₄:Tm(0,5) é representado pela Fig. 76. A luz NIR (980 nm) excita os íons Yb³⁺ que por sua vez excitam um íon Tm³⁺, assim como descrito no mecanismo da Fig. 42. As linhas de emissão dos íons Tm³⁺ se sobrepõem à borda de absorção de TiO₂, logo, são efetivamente absorvidos pelas camadas de TiO₂ ao redor das UCPs.

Diante desse sistema, o fotocatalisador TiO_2 pode capturar a luz solar simulada no experimento e a conversão da região NIR para UV aciona núcleos de conversão ascendente de energia devido ao band gap largo do TiO_2 .



Uma descrição detalhada deste parâmetro é fornecida nas Fig. 77, 78 e resumida pela Tabela 11.

120

Porém, a amostra contendo 80 mg de partículas necessitou de altos valores de densidade de potência aplicada.

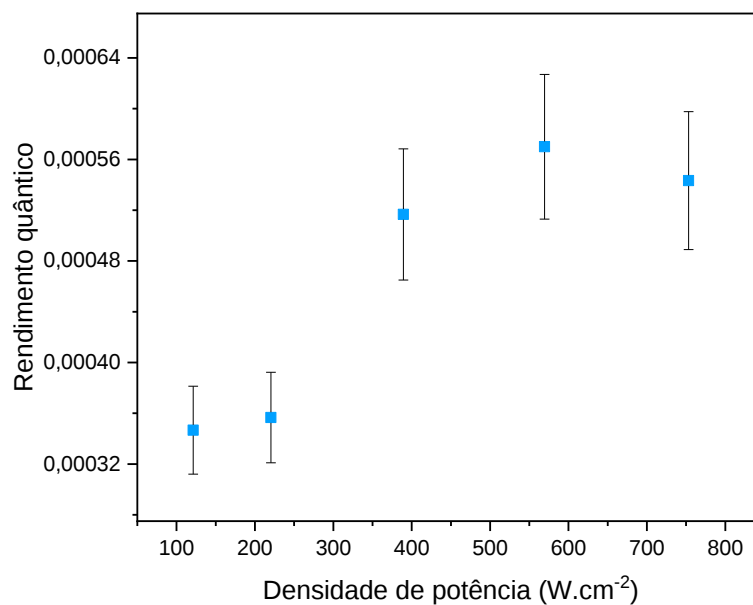


Figura 77: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$.

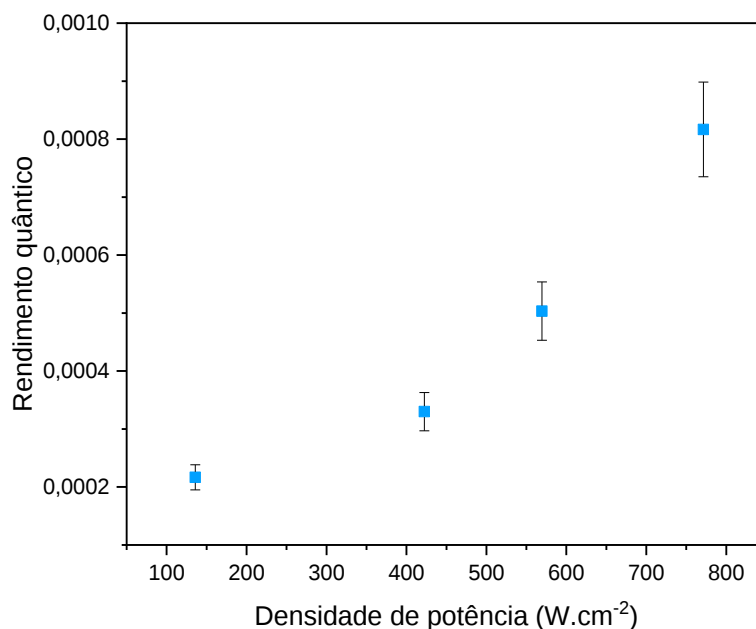


Figura 78: Rendimento quântico absoluto em função da densidade de potência aplicada da amostra aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)$ 80mg.

Tabela 11: Comparação da densidade de potência aplicada (W.Cm^{-2}) e valores de rendimento quântico absoluto (%).

Aerogel de TiO_2 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}_{(0,5)}$ (160 mg)	Aerogel de TiO_2 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}_{(0,5)}$ (80 mg)
121; 0,03%	136; 0,02%
220; 0,04%	422; 0,03 %
389; 0,05%	569; 0,05%
569; 0,06%	771; 0,08%
753; 0,05 %	

3.4.3 Fotocatálise

A fotoatividade baseada em NIR das amostras aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)160\text{mg}$, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)80\text{mg}$ e aerogel de TiO_2 (amostra referência) foi estudada em função do tempo de exposição com um laser de 980 nm (Fig. 79). A fotodegradação da solução do corante cristal violeta foi observada pela queda da absorbância dos espectros de UV-Vis.

A amostra de aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)160\text{mg}$ mostra um máximo da intensidade de absorção em 583 nm e 0,58 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação do laser). Após 1 h de excitação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (7 h de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. Para calcular a eficiência da fotodegradação foi usada a equação 16 citada anteriormente, no qual foi obtido 86,1%.

Para a amostra de aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)80\text{mg}$ foi observado o máximo da intensidade de absorção em 583 nm e 0,77 de absorbância. Porém, a intensidade da banda de absorção da amostra diminuiu de forma menos acentuada, após 1 h de irradiação. Logo, a velocidade da reação de fotodegradação foi inferior, comparada a amostra anterior, sendo o resultado da atividade fotocatalítica de 27,7% após 7 h de irradiação.

A amostra de aerogel de TiO_2 apresentou máximo da intensidade de absorção em 583 nm e 0,94 de absorbância. O comportamento da fotodegradação foi similar ao da amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)80\text{mg}$. Após 7 h de irradiação, a eficiência fotocatalítica foi de 32,2%.

A cinética das reações de fotodegradação seguiu a seguinte ordem: aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)160\text{mg}$ > aerogel $\text{TiO}_2/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}(0,5)80\text{mg}$ > aerogel TiO_2 , indicando que a adição das partículas *de up-conversion* no fotocatalisador pode aumentar o desempenho da fotodegradação do corante CV. Uma maior concentração das UCPs apresentou atividade fotocatalítica superior.

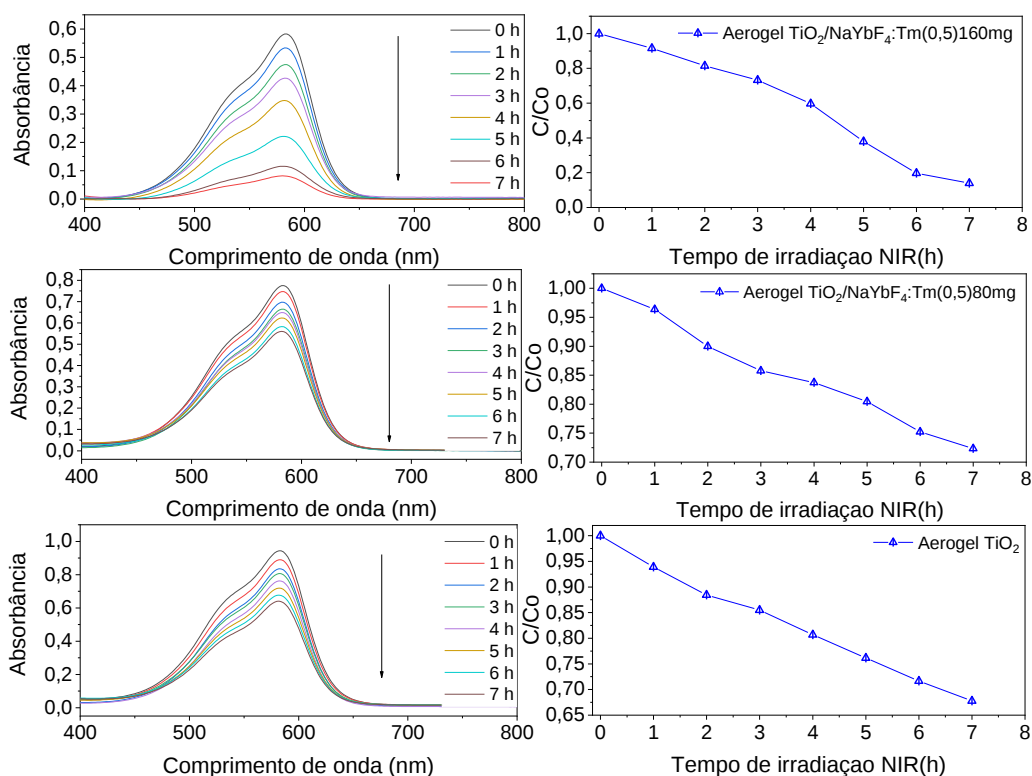


Figura 79: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 7 mg do aerogel TiO_2 -UCPs (160 mg), aerogel TiO_2 -UCPs (80 mg), aerogel TiO_2 e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação do laser de 980 nm.

**Capítulo 4 – Preparação de aerogéis
compósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com alta
estabilidade térmica: estudos das
propriedades estruturais e aplicação
em fotocatalise**

4.1 Introdução ao capítulo 4

A possibilidade de novas metodologias com controle de parâmetros e/ ou tratamentos pós síntese de materiais nanoestruturados usando TiO_2 como material precursor a fim de obter melhores propriedades morfológicas e estruturais são extensivamente procuradas para uso na fotocatalise, sobretudo para remediação ambiental, revestimentos autolimpantes e energia.¹³²

A grande adversidade em relação a termodinâmica do TiO_2 é que a calcinação em altas temperaturas pode converter a fase cristalina anatase em rutilo constantemente conduzida por um aumento no tamanho de cristalito, diminuição da área de superfície e volume de poro. Tal ocorrência limita as aplicações deste material, inclusive na fotocatalise, pois a calcinação é necessária para reduzir o número de defeitos cristalinos na rede que exercem como centros de recombinação para portadores de carga e obtenção da fase anatase que apresenta uma resposta fotocatalítica superior. Por isso, ainda é um grande desafio na ciência o desenvolvimento de sistemas com alta estabilidade térmica (800-1000 ° C) sem que ocorram essas mudanças mencionadas.¹³³

Nesse sentido, aerogéis derivados da sílica tem se destacado nos últimos anos como um material de suporte de fotocatalisadores. No caso do TiO_2 , uma hipótese controversa é que a atividade fotocatalítica está relacionada à alta concentração de ligações Si – O – Ti, o que por sua vez, é obtida a partir de aerogéis amorfos com alto grau de polimerização cruzada a partir de componentes de óxidos. Entretanto, materiais típicos de titânia nanocristalina são reportados com maior atividade fotocatalítica, porém apresentam baixa a concentração de ligação Si – O – Ti.¹³⁴ Outros fatores apontados são que suportes de SiO_2 termodinamicamente estáveis impedem o crescimento desorientado de cristalitos, controlam a transição anatase->rutilo e conseqüentemente, a dispersão de partículas que aumentam a área superficial específica e a capacidade de adsorção de moléculas orgânicas. Portanto, a rota de síntese escolhida pode influenciar significativamente as suas propriedades físico-químicas e características funcionais.¹³²⁻¹³³

Para a preparação de aerogéis de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ reproduzíveis devem ser estudados os precursores, a química de coordenação e os parâmetros da metodologia sol-gel. O grande desafio é a alta reatividade dos precursores de alcóxidos de titânio e a diferença de ordens de magnitude nas taxas de hidrólise, como por exemplo, para

Ti(OEt)₄ é de cinco vezes superior ao Si(OEt)₄ (as constantes de velocidade da reação são $k = 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k = 5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente). Deste modo, algumas alternativas para a redução das taxas de hidrólise são baseadas no uso de ligantes orgânicos para quelar átomos de titânio¹³³ e a abordagem do epóxido sob condições ácidas para assegurar a homogeneidade química do gel úmido.⁸⁴

Um método conhecido para preparar aerogéis de SiO₂-TiO₂ consiste na hidrólise e condensação de alcoolatos de silício e titânio, sendo álcoois alifáticos (MeOH, EtOH e i-PrOH), com subsequente secagem supercrítica por CO₂.¹³⁵

Neste capítulo, nossa atenção foi focada na interação e estabilidade térmica da fase anatase do TiO₂ suportado em SiO₂, com avaliações iniciais de diferentes estruturas para aprovisionar considerações teóricas e futuras perspectivas sobre as propriedades destes compósitos. Tendo a vista a grande perda de área superficial apresentada pelos compósitos UCPs/TiO₂, propomos aqui investigar rotas de preparação de aerogéis termoestáveis de SiO₂/TiO₂, que poderiam ser candidatos superiores como matrizes fotoativas para incorporação das partículas de *upconversion* e desenvolvimento de materiais com maior desempenho fotocatalítico do que os desenvolvidos até aqui.

Um fator relevante para alcançar estabilidade coloidal da sílica reportado é o tamanho da sílica. Por isso, o primeiro modelo foi baseado no método Stober para preparar nanoesferas de sílica monodispersas com base no método sol-gel, usando tetraetilortossilicato (TEOS) como material precursor em condições básicas. Segundo análise por titulação potenciométrica, as partículas de Stöber são consideradas porosas e com densidade de carga extremamente alta na presença de pequenos contra-íons de metal alcalino, mas este efeito é revertido na adição de grandes contra-íons de tetraalquilamônio, que não conseguem entrar nos microporos.¹³⁶

O segundo modelo foi proposto uma rota a partir do aerogel de sílica na hipótese de que esse material apresenta alta área superficial específica, porosidade e baixa densidade.¹³⁷

4.2 Parte experimental

4.2.1 Materiais

- Tetraetilortossilicato (TEOS) 98% (Sigma-Aldrich)
- Butóxido de titânio (Sigma-Aldrich)
- Óxido de propileno (Sigma-Aldrich)
- Ácido clorídrico 37% (Qhemis)
- 1-butanol (Neon)
- Etanol absoluto (Neon)
- Hidróxido de amônio 30% (Neon)
- Corante cristal violeta, solução concentrada 1% (Qhemis)

4.2.2 Síntese de nanopartículas de sílica (método Stober)

As nanopartículas de sílica foram preparadas pelo método de Stober, no qual se fundamenta na hidrólise e condensação do precursor alcóxido de Tetraetilortossilicato de silício (TEOS) catalisadas em meio básico por NH_4OH estabelecendo a morfologia final esférica das partículas. A otimização da síntese, como o tamanho e distribuição das partículas de SiO_2 , foi alcançada pela variação na concentração de reagentes, catalisador e temperatura. Este trabalho teve como foco o desenvolvimento de partículas de sílica esféricas com diâmetro médio em aproximadamente 167 nm (Fig 80).

Em um reator fechado de teflon, foram adicionados 200 mL de etanol, 8 mL de NH_4OH concentrado e 10 mL de água milli-Q. Após a homogeneização por 5 min, foi adicionado 10 mL de TEOS. A mistura reacional foi mantida por 3 h sob agitação constante. No término desta etapa, foi obtida uma suspensão coloidal de coloração branca, correspondendo a formação das nanopartículas esféricas de SiO_2 . Por último, foi realizada centrifugação a 7500 rpm por 5 min e 4 etapas de lavagem com água deionizada. O sobrenadante foi descartado e o precipitado seco em uma estufa a 70°C.

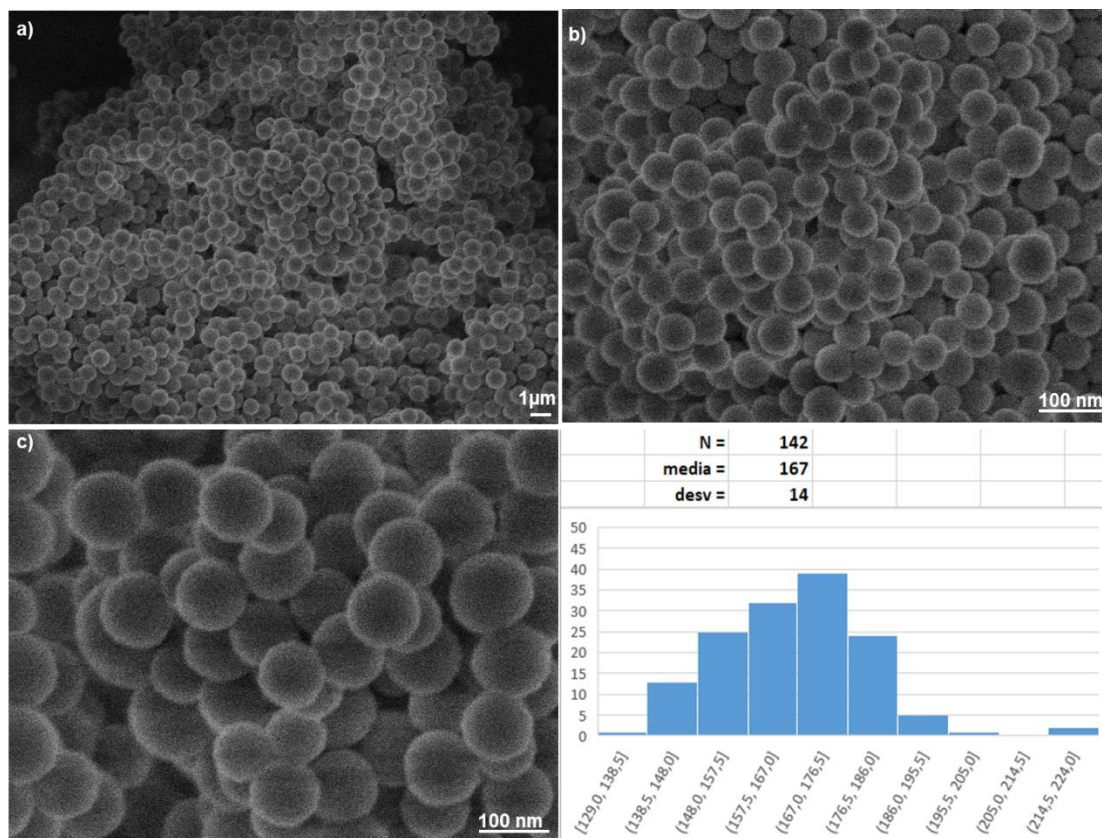


Figura 80: Imagens de MEV das nanopartículas de sílica (método Stober) e distribuição do diâmetro.

4.2.3 Síntese dos aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober)

Os aerogéis monolíticos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram preparados a partir da metodologia sol-gel e secagem controlada em CO_2 supercrítico. A síntese foi seguida por reações de hidrólise e condensação do precursor TiO_2 por meio da catálise ácida. As amostras foram preparadas em diferentes proporções de titânio/sílica (1:1 e 2:1).

Inicialmente, foi adicionado em um tubo falcon 10 mL de 1-butanol e 160 mg de nanopartículas de sílica preparadas pelo método Stober. Em seguida, foram sonificadas por 1 h. Foram adicionados neste tubo, 140 μL de água milli-Q, 250 μL de HCl concentrado e 700 μL de butóxido de titânio. Posteriormente, a suspensão foi submetida a uma incubadora shaker com agitação orbital controlada durante 30 min. Para a formação de géis, foi adicionado 1 mL do óxido de propileno e transferido para moldes de polipropileno. A etapa de gelificação acontece rapidamente. Os géis foram colocados em moldes de polipropileno lavados diariamente com etanol para a remoção do butanol e inseridos em uma autoclave de secagem supercrítica com CO_2 para formação dos aerogéis. Nessa etapa, o solvente líquido é substituído por gás formando uma rede tridimensional porosa. O pó branco obtido foi macerado e

submetido à tratamentos térmicos em 600 °C por 2 h, taxa de aquecimento de 10 °C/min e 1000 °C por 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min para estudo da continuidade da fase anatase do TiO₂ em diferentes proporções de sílica.

4.2.4 Síntese de aerogel de sílica

Os aerogéis monolíticos de TiO₂/SiO₂ foram preparados a partir da metodologia sol-gel e secagem controlada em CO₂ supercrítico. A síntese foi seguida por reações de hidrólise e condensação do precursor TEOS por meio da catálise ácida.

Inicialmente, foram adicionados em um tubo falcon 15 mL de etanol (0,25 mol), 1,125 mL de TEOS (5 mmol), 5 µL de HCl concentrado (1,62 mmol) para promoção da hidrólise ácida. Após homogeneização por agitação manual do tubo, a solução foi mantida em repouso durante 1h. Posteriormente, foi adicionado 250 µL de NH₄OH 27% (6,3 mmol) e a solução foi transferida para moldes de polipropileno para proporcionar a etapa de gelificação no qual ocorreu em aproximadamente 1 h. Os géis úmidos foram lavados diariamente com etanol e secos em uma autoclave com CO₂ supercrítico para formações de aerogéis. Nessa etapa, o solvente líquido é substituído por gás formando uma rede tridimensional porosa.

4.2.5 Síntese de aerogel de TiO₂/SiO₂

Os aerogéis monolíticos de TiO₂/SiO₂ foram preparados a partir da metodologia sol-gel e secagem controlada em CO₂ supercrítico. A síntese foi seguida por reações de hidrólise e condensação dos precursores TEOS e TiO₂ por meio da catálise ácida. As amostras foram preparadas em diferentes proporções de titânio/sílica (1:1 e 2:1).

Inicialmente, foi adicionado em um tubo falcon 10 mL de 1-butanol e 160 mg do aerogel de sílica preparado anteriormente. Em seguida, foram sonificados por 30 min. Foram adicionados neste tubo, 140 µL de água milli-Q, 250 µL de HCl concentrado e 700 µL de butóxido de titânio.

Posteriormente, a suspensão foi submetida a uma incubadora shaker com agitação orbital controlada durante 30 min. Para a formação de géis, foi adicionado 1 mL do óxido de propileno e transferido para moldes de polipropileno. A etapa de gelificação acontece rapidamente. Os géis foram lavados diariamente com etanol para a remoção do butanol e inseridos em uma autoclave de secagem supercrítica com CO₂ para formação dos aerogéis. o solvente líquido é substituído por gás formando uma rede tridimensional porosa. O pó branco obtido foi macerado e submetido à um tratamento térmico em 600 °C por 2 h, taxa de aquecimento de 10 °C/min e 1000 °C

por 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min para estudo da continuidade da fase anatase do TiO₂ em diferentes proporções de sílica.

4.2.6 Experimentos fotocatalíticos da degradação do corante cristal violeta (CV)

O desempenho fotocatalítico das amostras de aerogel de TiO₂ (600°C), aerogel de TiO₂ (1000°C), aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 2:1 e aerogel de TiO₂/SiO₂ (1000°C) 2:1 foi avaliado para fotodegradar o corante cristal violeta (CV) em suspensões aquosas. Primeiramente, para cada experimento foram dispersas 15 mg de amostra desses fotocatalisadores em 35 mL de água deionizada por sonificação por 30 min. A suspensão foi então transferida para um fotoreator cilíndrico de borosilicato contendo 35 mL de solução CV (20 mg/L). As suspensões de fotocatalisadores resultantes em solução de corante CV tinham valores de pH não modificados na faixa de 5,5-6,0. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 30 min no sem iluminação antes da exposição aos raios ultravioleta. Alíquotas foram retiradas para avaliar a porcentagem de adsorção de CV sem iluminação em comparação com uma solução padrão de 10 mg/L. O fotoreator foi iluminado com uma lâmpada Lightningcure LC8 (Hamamatsu, Japão) Xe arc ($\lambda = 300-600$ nm com saída de intensidade de luz UV máxima a 365 nm = 18,5 mW / cm²) equipada com um guia de luz colocado à distância de 7 cm da amostra. Para controlar o perfil de fotodegradação de CV, uma alíquota de 1 mL antes e após cada intervalo de irradiação foi coletada, centrifugada e espectros do sobrenadante foram coletados. O valor máximo da absorbância foi determinado para monitorar a fotodegradação CV e avaliar a atividade fotocatalítica das amostras. O cálculo da porcentagem de fotodegradação do corante CV foi realizado usando a equação 16, citada anteriormente.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras depositadas em uma fita de carbono.

A aquisição de imagens foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo frio (FE-SEM; JEOL modelo 7500F) com as seguintes condições operacionais: tensão de aceleração de 2 kV e corrente de emissão de 10 uA, sonda de corrente de 9, distância de trabalho de 7,7 mm e modo de imagem de elétron secundário (SE).

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X de pó das amostras foram adquiridos com um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advanced operado a 30 mA e 30kV empregando radiação de raios-X Cu K α filtrada por Ni ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) uma taxa de varredura de 1° min^{-1} na faixa 2θ de 10° a 72° .

4.3.3 Fisissorção de N₂ (Método BET)

A área de superfície específica (S_{BET}) foi determinada a partir das isotermas de adsorção/dessorção usando o método Brunauer – Emmett – Teller (BET), volume total de poro (V_p) como o volume de nitrogênio adsorvido em um ponto próximo à pressão de saturação de nitrogênio e tamanho médio de poro (l_p) como $l_p = 4V_p / S_{\text{BET}}$. A análise da distribuição do tamanho dos poros (PSD) foi realizada usando o software DFT Plus Micromeritics com base na equação clássica de Kelvin e o modelo isotérmico de Harkins e Jura para poros cilíndricos. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Geociências e Ciências Exatas (Câmpus de Rio Claro), Departamento de Física, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp).

4.3.4 Espectroscopia UV-vis

Os espectros de absorbância foram obtidos para estudar a fotodegradação do corante cristal violeta (CV) com um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 e correção da linha base.

4.4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos por meio da caracterização das propriedades ópticas e estruturais para os aerogéis $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

4.4.1 Caracterização estrutural e morfológica

A morfologia mesoporosa do aerogel de TiO_2 antes e depois do tratamento térmico é representada pela Fig. 81. As imagens das amostras em a e b) mostram uma estrutura porosa tridimensional típica. Após tratamento térmico, observa-se um aumento no tamanho de cristalito e perda de porosidade, resultado da coalescência das partículas.

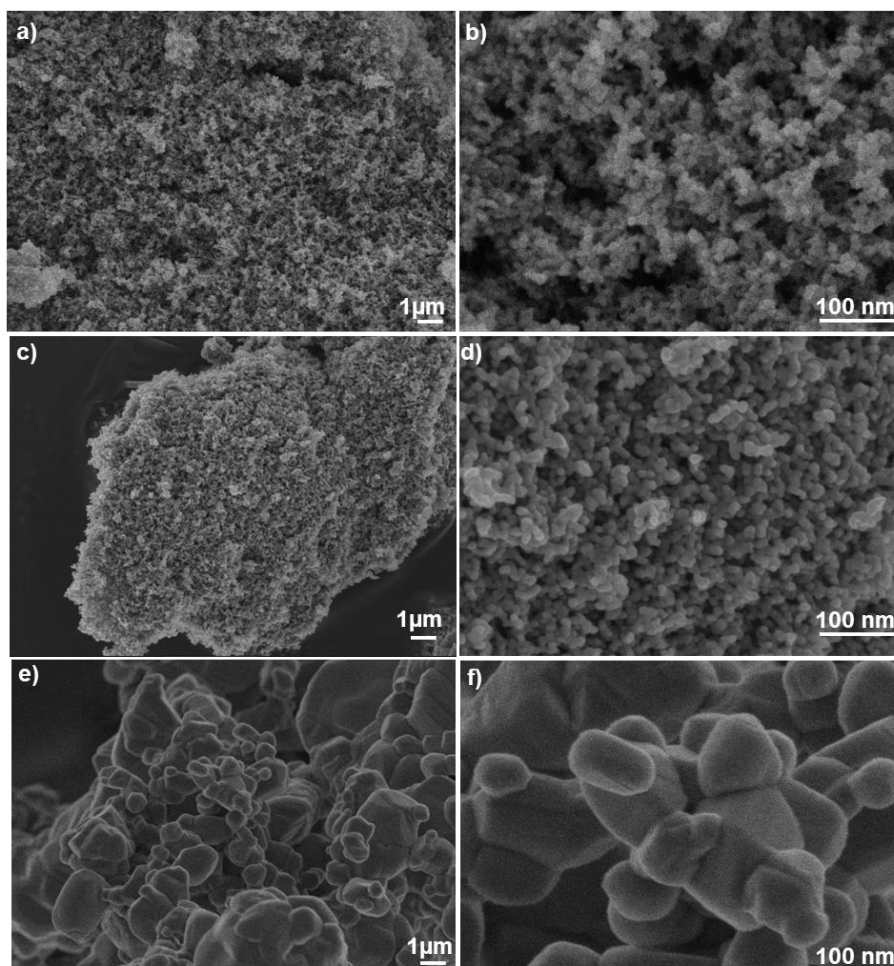


Figura 81: Imagens de MEV do aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico em a) e b); com tratamento térmico à 600 °C c) e d); com tratamento térmico à 1000 °C e) e f).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para estudar a morfologia e microestrutura dos fotocatalisadores dos aerogéis $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

A morfologia microporosa dos aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) com diferentes proporções e tratamento térmico é representada pela Fig. 82. As imagens de MEV apresentadas na Figura 82 (a-h) das amostras mostram uma estrutura nanoporosa tridimensional típica semelhante com nanopátículas de sílica interconectadas entre si. Porém, para as amostras em e) à h), aparentemente houve uma diminuição de mesoporos, como também mais partículas foram observadas em aglomerados maiores, devido a proporção aumentada na síntese. A estrutura formada se deve ao processo de secagem supercrítica no qual possibilita a remoção da fase líquida dos poros dos géis úmidos e substituição por gás, sem que haja colapso dos poros ou encolhimento do material durante esta etapa.

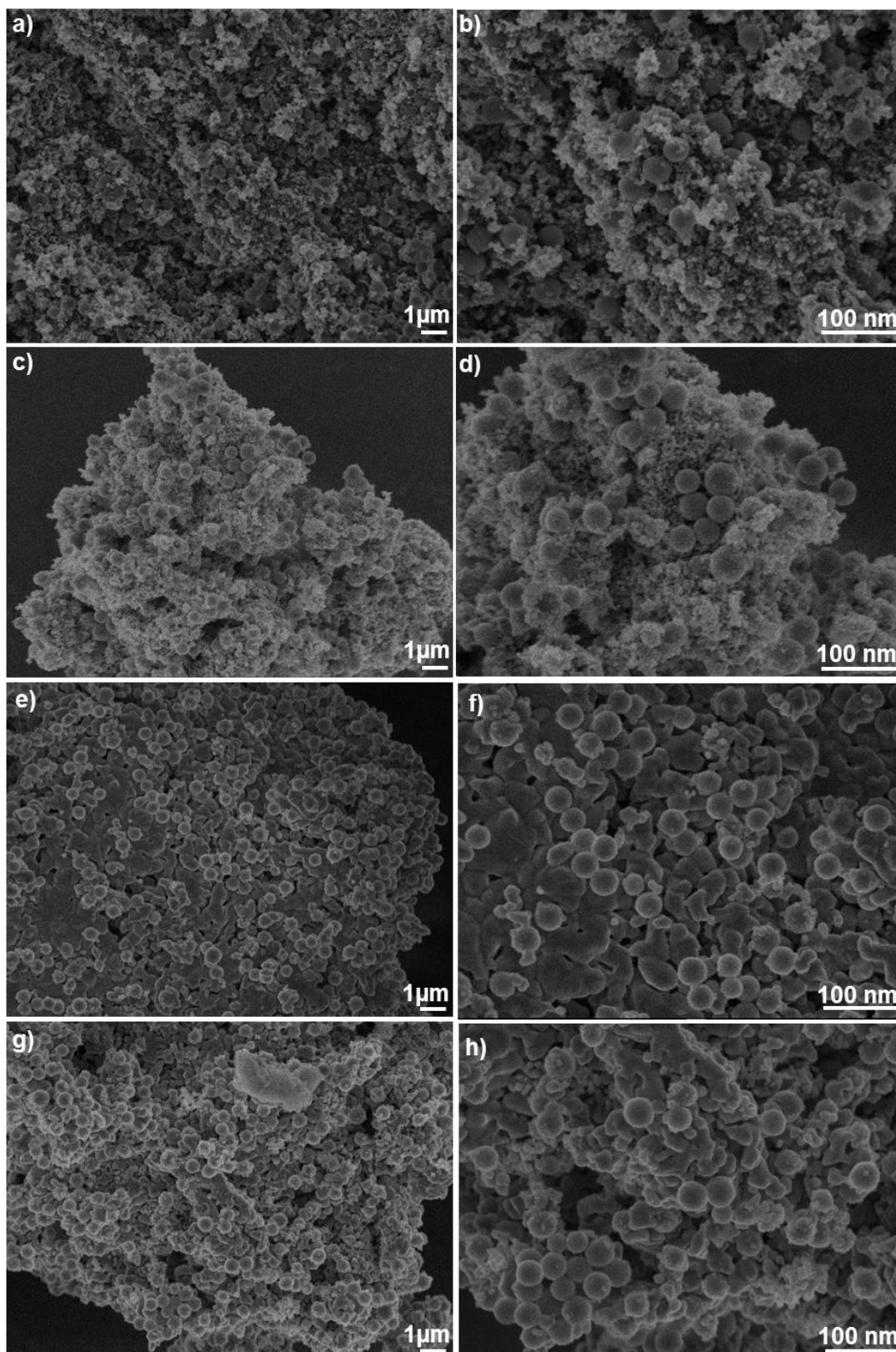


Figura 82: Imagens de MEV do aerogéis de TiO₂/SiO₂ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 600° C em a) e b); 2:1 com tratamento térmico à 600 °C c) e d);

1:1 com tratamento térmico à 1000 °C e) e f); 2:1 com tratamento térmico à 1000 °C g) e h).

A morfologia microporosa dos aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com diferentes proporções e tratamento térmico é representada pela Fig. 83. Uma análise geral das imagens revelam que apresentam uma morfologia semelhante, consistindo de uma rede tridimensional mesoporosa.

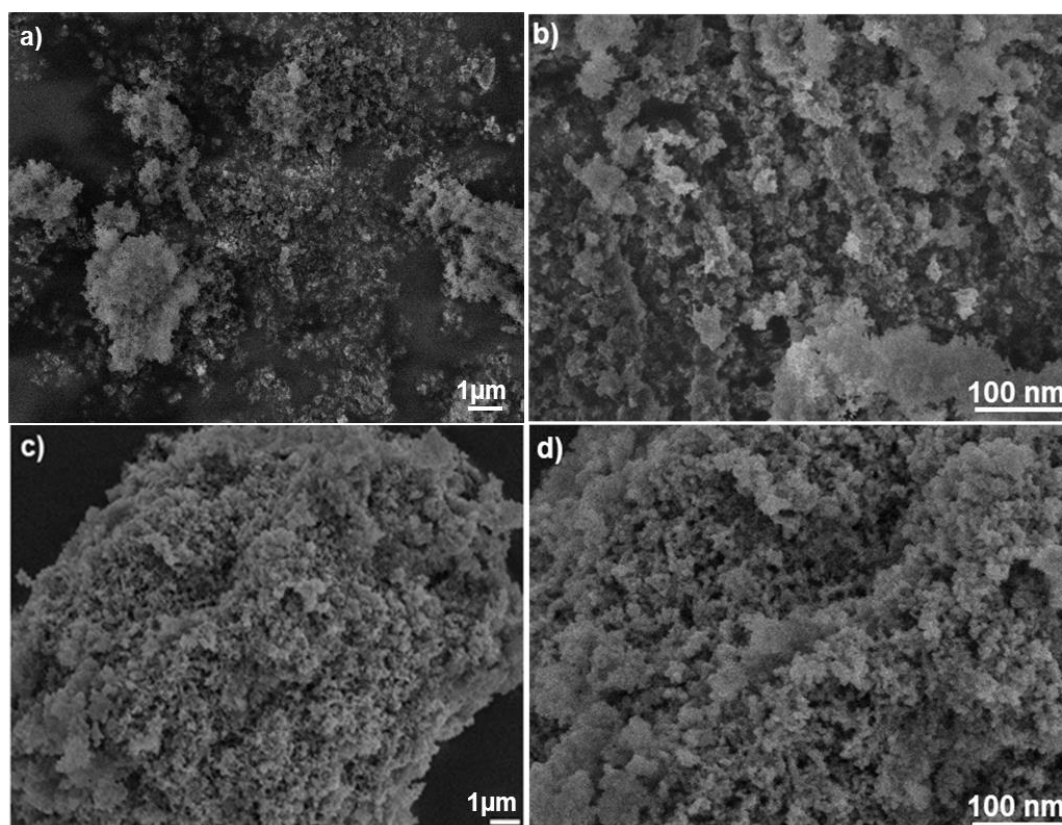


Figura 83: Imagens de MEV do aerogéis de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 600° C em a); 2:1 com tratamento térmico à 600 °C em b); 2:1 com tratamento térmico à 1000 °C c) e d).

A técnica de difração de raios X de pó foi empregada para identificar a fase cristalina do TiO_2 e estudar a estabilidade térmica de aerogéis de sílica-titânia após tratamento térmico em altas temperaturas. As Fig. 84 à 88 mostram difratogramas referentes as amostras de aerogel de TiO_2 (600°C), aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 2:1, respectivamente. A análise apresentou resultados distintos quanto ao comportamento estrutural e estabilidade

térmica. Foram observados picos referentes à fase anatase do titânio em aproximadamente 25° (101), $37,7^\circ$ (004), $47,8^\circ$ (200), $54,6^\circ$ (105), $62,6^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116), 70° (220), 75° (215) referente ao PDF 00-004-0477. A adição de sílica confirma a sua importante função como material suporte/aditivo para inibição da conversão de fase anatase- $\rightarrow$ rutilo em altas temperaturas. Porém, as amostras aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1 e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1 apresentaram picos característicos da fase rutilo. Por outro lado, foi observado que uma maior proporção de sílica é ideal para impedir a conversão de fase. Em vista disso, a outra metodologia de síntese foi considerada com uma estabilidade térmica superior.

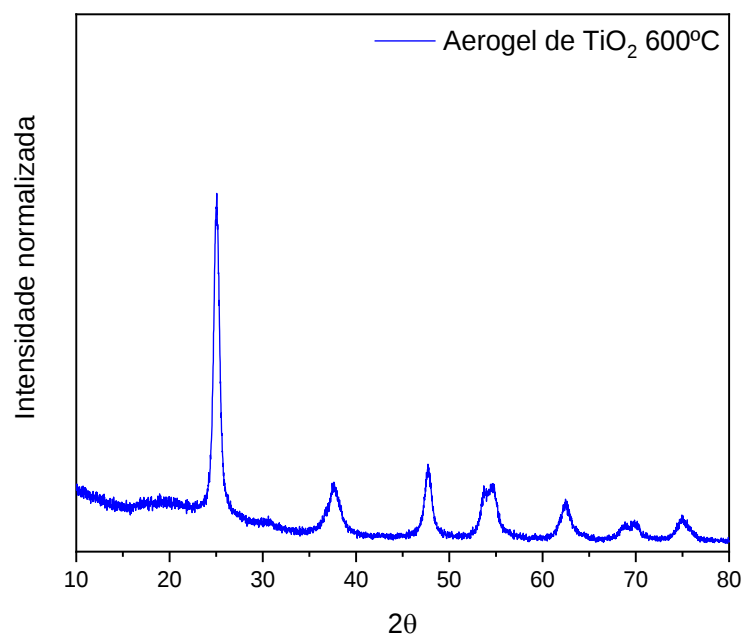


Figura 84: Difratogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de TiO_2 com tratamento térmico à 600°C .

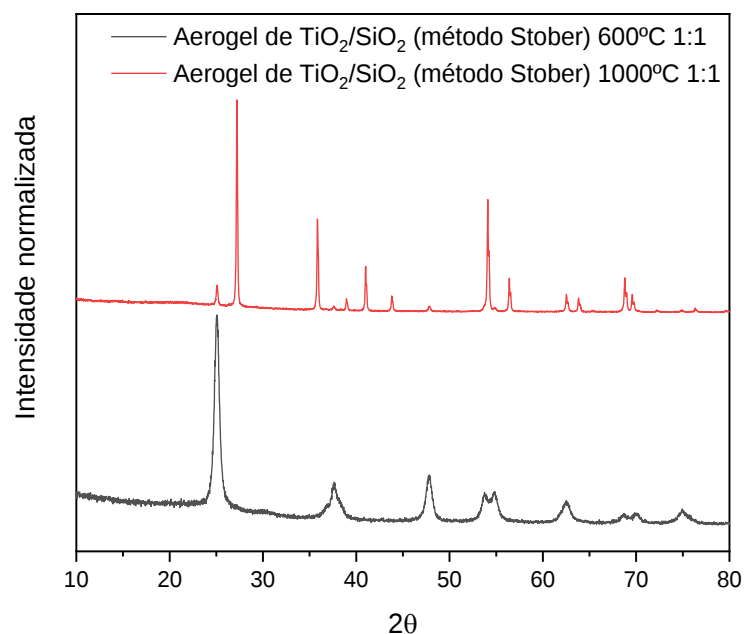


Figura 85: Difratomogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 1:1 com tratamento térmico à 1000°C.

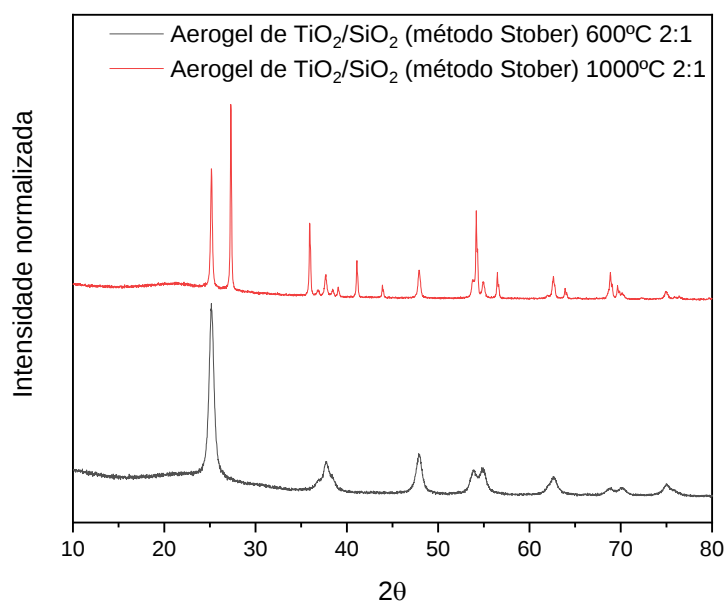


Figura 86: Difratomogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 2:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (método Stober) 2:1 com tratamento térmico à 1000°C.

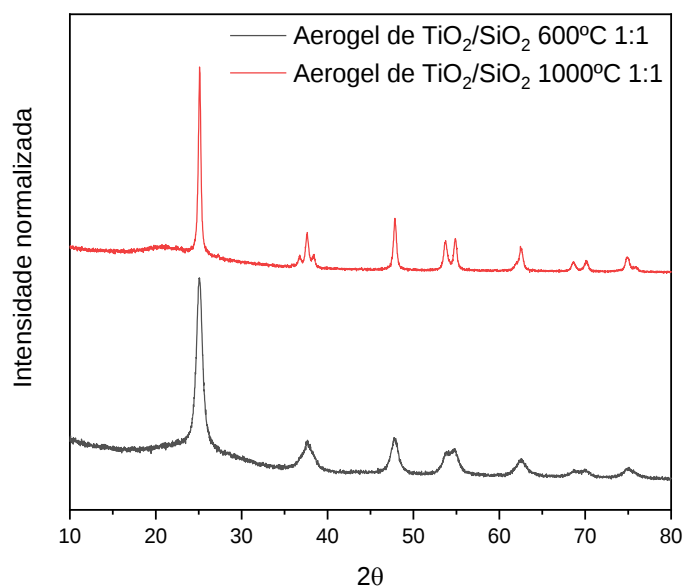


Figura 87: Difratomogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1 com tratamento térmico à 1000°C.

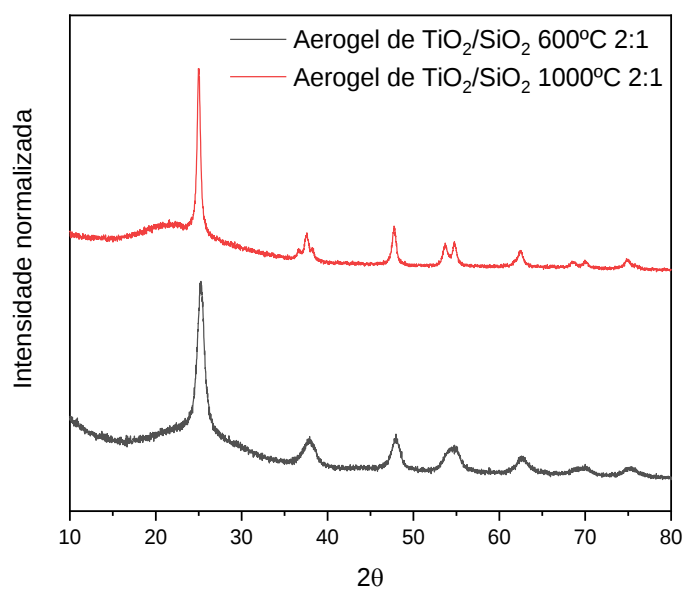


Figura 88: Difratomogramas de raios X de pó das amostras de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 2:1 com tratamento térmico à 600°C e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 2:1 com tratamento térmico à 1000°C.

A área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros das amostras de aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico, aerogel de TiO_2 (600°C), aerogel de TiO_2 (1000°C), aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober sem tratamento térmico 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sem tratamento térmico 2:1 e aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1 são parâmetros altamente significativos para determinar suas propriedades de adsorção. Com o objetivo de investigar a possibilidade de aplicação dos aerogéis para adsorção e fotocatálise, a área superficial específica, a distribuição do tamanho e volume dos poros dos aerogéis foram determinadas pelo método de Fisissorção de N_2 (BET). As isotermas são apresentadas nas Fig. 89, 90 e 91, enquanto a Tabela 12 mostra os valores de propriedades estruturais.

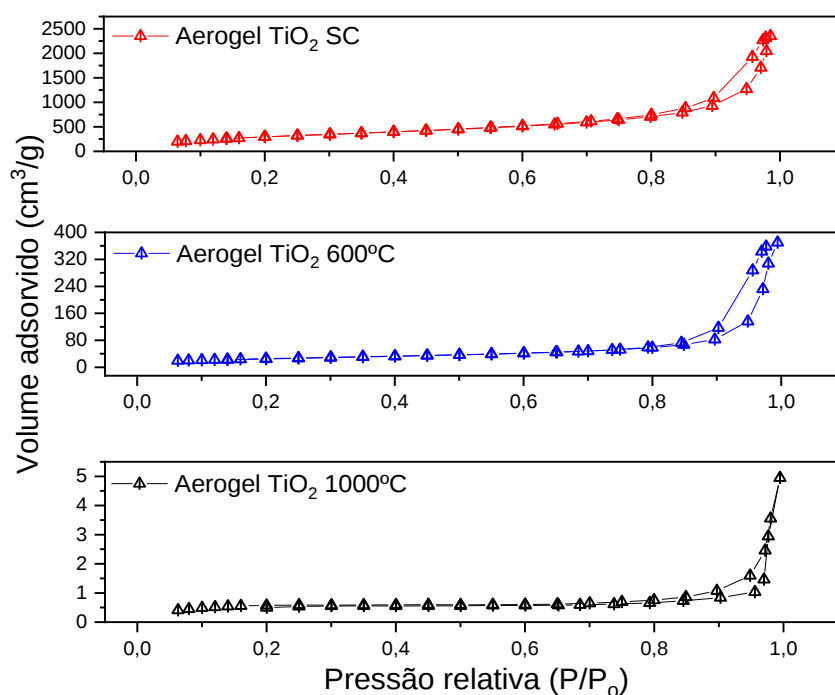


Figura 89: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras de aerogel de TiO_2 sem tratamento térmico, aerogel de TiO_2 (600°C) e aerogel de TiO_2 (1000°C).

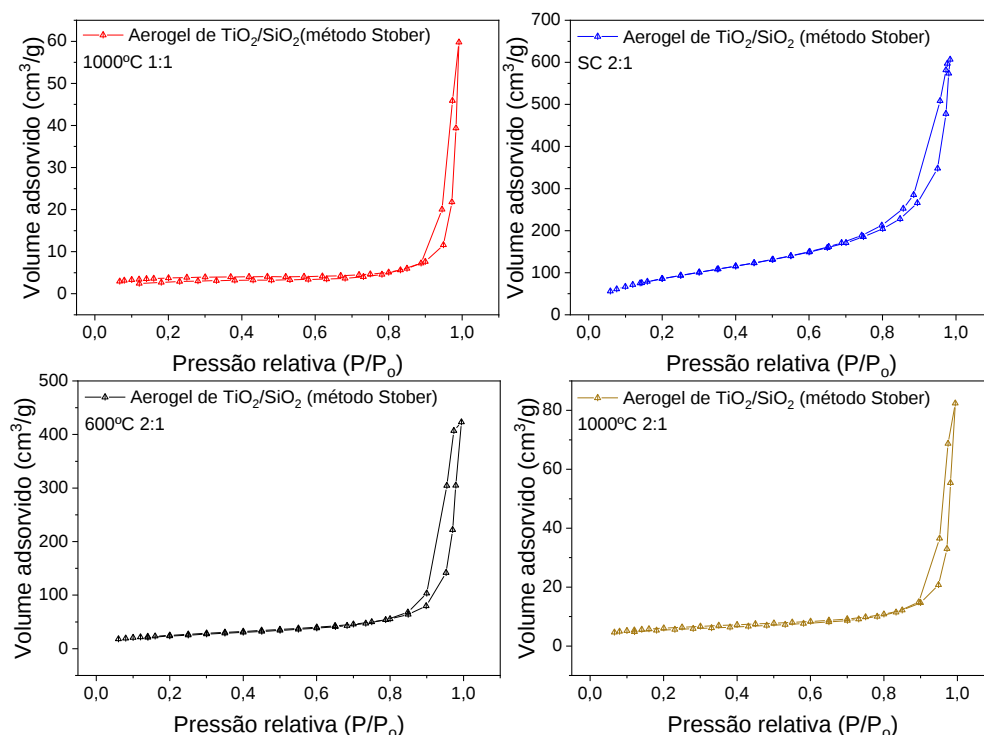


Figura 90: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober sem tratamento térmico 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 2:1 e aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 2:1.

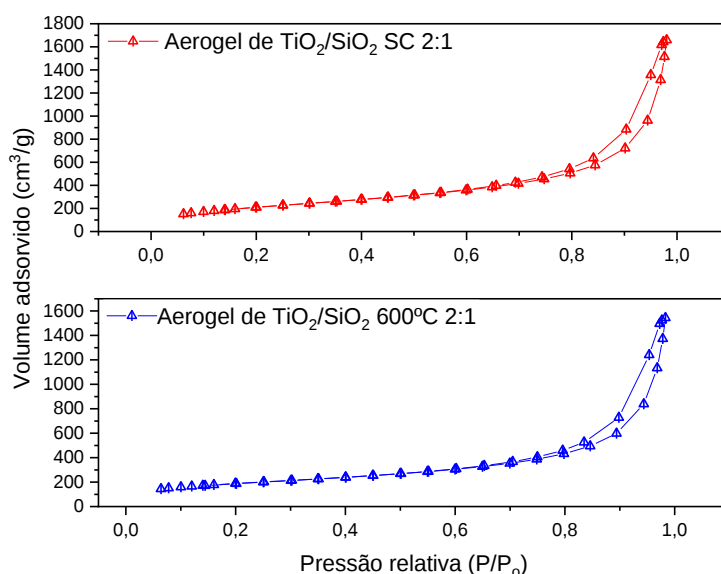


Figura 91: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de aerogel de TiO₂/SiO₂ sem tratamento térmico 2:1 e aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 2:1.

Tabela 12: Propriedades estruturais (área de superfície – BET, volume e tamanho de poro) das amostras de aerogel de TiO₂ sem tratamento térmico, aerogel de TiO₂ (600°C), aerogel de TiO₂ (1000°C), aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober sem tratamento térmico 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ sem tratamento térmico 2:1 e aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 2:1.

Amostra	Área de superfície - BET (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
Aerogel de TiO ₂ sem tratamento térmico	1143,41	3,17	111
Aerogel de TiO ₂ (600°C)	93,4	0,48	204
Aerogel de TiO ₂ (1000°C)	2,2	0,01	101
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ método Stober (1000°C) 1:1,	13,5	0,06	180
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ método Stober sem tratamento térmico 2:1	333,2	0,89	107
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ método Stober (600°C) 2:1	92,8	0,47	203
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ método Stober (1000°C) 2:1	22,2	0,09	154
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ sem tratamento térmico 2:1	786,0	2,34	119
Aerogel de TiO ₂ /SiO ₂ (600°C) 2:1	687,9	2,12	124

O formato da isoterma está relacionado ao tipo de porosidade do sólido. As Fig. 89, 90 e 91 são características de isotermas do tipo IV de materiais mesoporosos e histerese do tipo I, associados a tamanhos rígidos e uniformes, com exceção das amostras com tratamento térmico em 1000 °C, estas são classificadas em isotermas do tipo V de materiais mesoporosos com interações fracas e histerese do tipo III, associadas a mesoporos com forma de fendas ou placas paralelas.

Portanto, a estrutura mesoporosa é confirmada pelos seus altos valores de área de superfície, tamanho e volume de poros. Sendo inferior para materiais com tratamento térmico, o que é esperado de acordo com a literatura devido ao processo de cristalização do titânio (como apresentado pelos espectros de DRX) e coalescência dos poros. Claramente, a adição de SiO₂ aumenta estes parâmetros.

4.4.2 Fotocatálise

A fotoatividade das amostras de aerogel de TiO₂ (600°C), aerogel de TiO₂ (1000°C), aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 2:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (1000°C) 1:1, aerogel de TiO₂/SiO₂ (600°C) 2:1 e aerogel de TiO₂/SiO₂ (1000°C) 2:1 foi estudada em função do tempo de irradiação, como também a adsorção de CV na superfície dos materiais preparados foi estudada no escuro (tempo 0 min no UV-Vis) o qual ocorre previamente aos ensaios da fotodegradação. Deste modo, a queda de absorbância dos espectros de UV-Vis, mostra a fotodegradação da solução do corante.

A Fig. 92 referente à amostra de aerogel de TiO₂ (600°C) mostra um máximo da intensidade de absorção em 581 nm e 1,54 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (60 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. Para calcular a eficiência da fotodegradação foi usada a equação 15 citada anteriormente, no qual foi obtido 97,8%.

A amostra de aerogel de TiO₂ (1000°C) mostra um máximo da intensidade de absorção em 579 nm e 1,75 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Porém, a intensidade da banda de absorção da amostra diminuiu de forma menos acentuada, após 60 min de irradiação. Logo, a velocidade da reação de fotodegradação foi inferior, comparada a amostra anterior, sendo o resultado da atividade fotocatalítica de 4,6%. A diferença no comportamento de adsorção e fotodegradação, pode ser explicada com base na área de superfície específica pela técnica de BET e DRX, uma vez que houve o tratamento térmico provocou conversão da fase anatase do TiO₂ para rutilo, bem como uma interação mais fraca dos mesoporos.

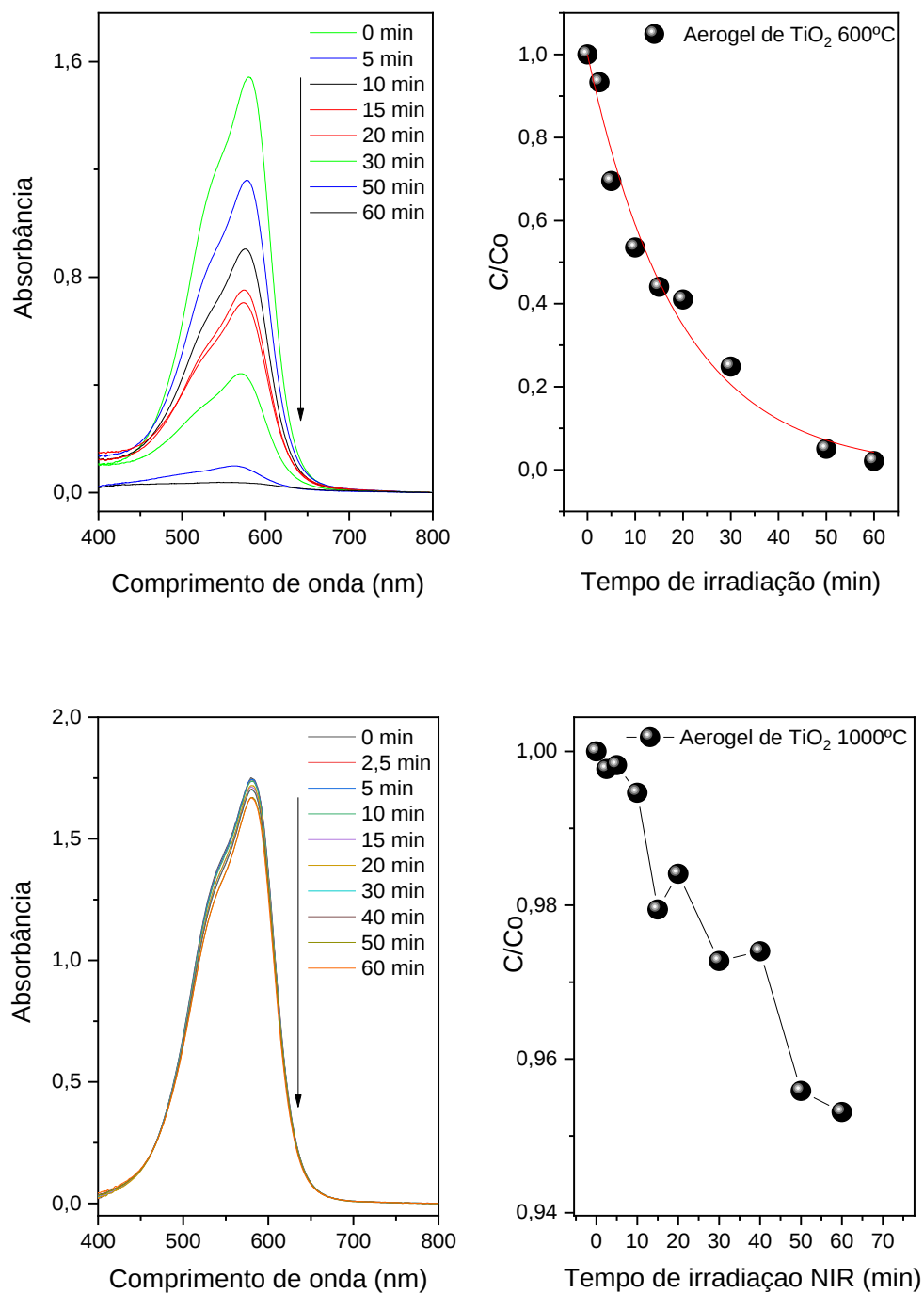


Figura 92: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de TiO₂ (600°C) ($r^2 > 0,981$) e do aerogel de TiO₂ (1000°C) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.

A Fig. 93 referente à amostra de aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 1:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 579 nm e 1,05 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 10 min com irradiação, a intensidade da banda

de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (60 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtida foi 99,6%.

A amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 582 nm e 1,40 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (60 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtida foi 98,6%.

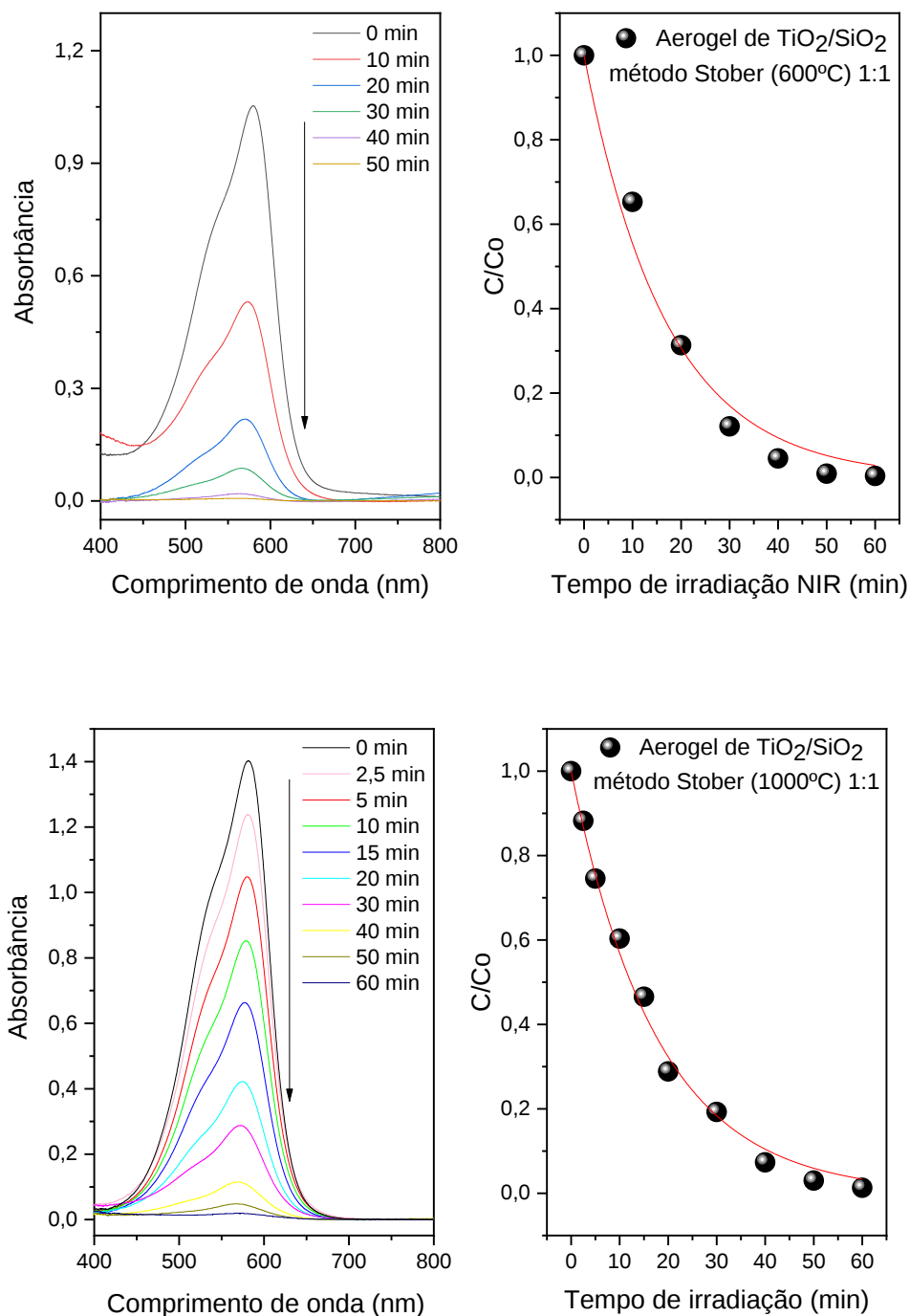


Figura 93: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 1:1 ($r^2 > 0,980$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1 ($r^2 > 0,994$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.

A Fig. 94 referente à amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 580 nm e 1,66 de absorbância

no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (60 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 93,7%.

A amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 580 nm e 1,58 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (60 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 97,1%.

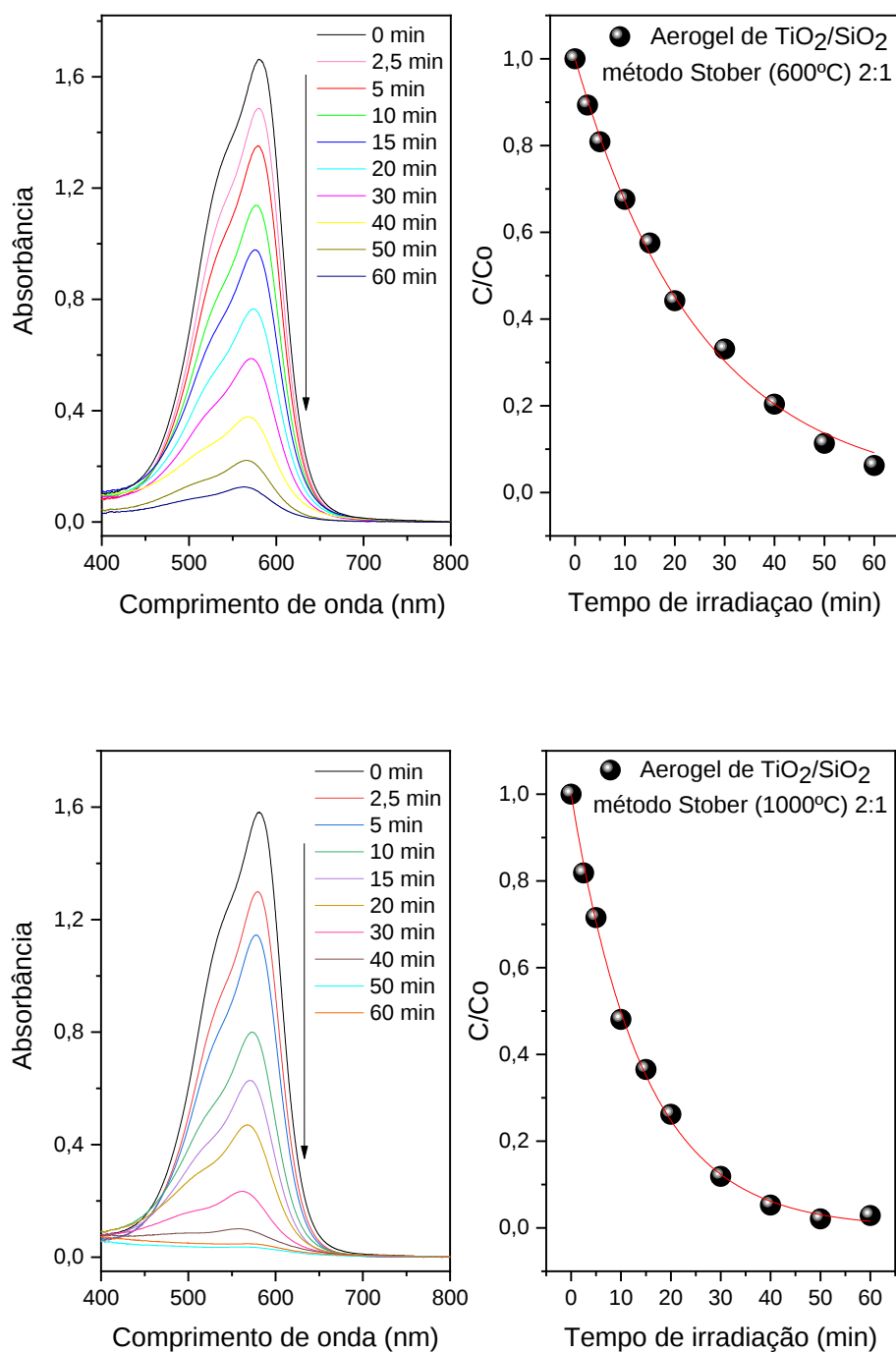


Figura 94: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (600°C) 2:1 ($r^2 > 0,996$) e do aerogel de TiO₂/SiO₂ método Stober (1000°C) 2:1 ($r^2 > 0,998$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.

A Fig. 95 referente à amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 1:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 579 nm e 1,47 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (30 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 99,4%.

A amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 1:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 580 nm e 1,38 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (40 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 97,01%.

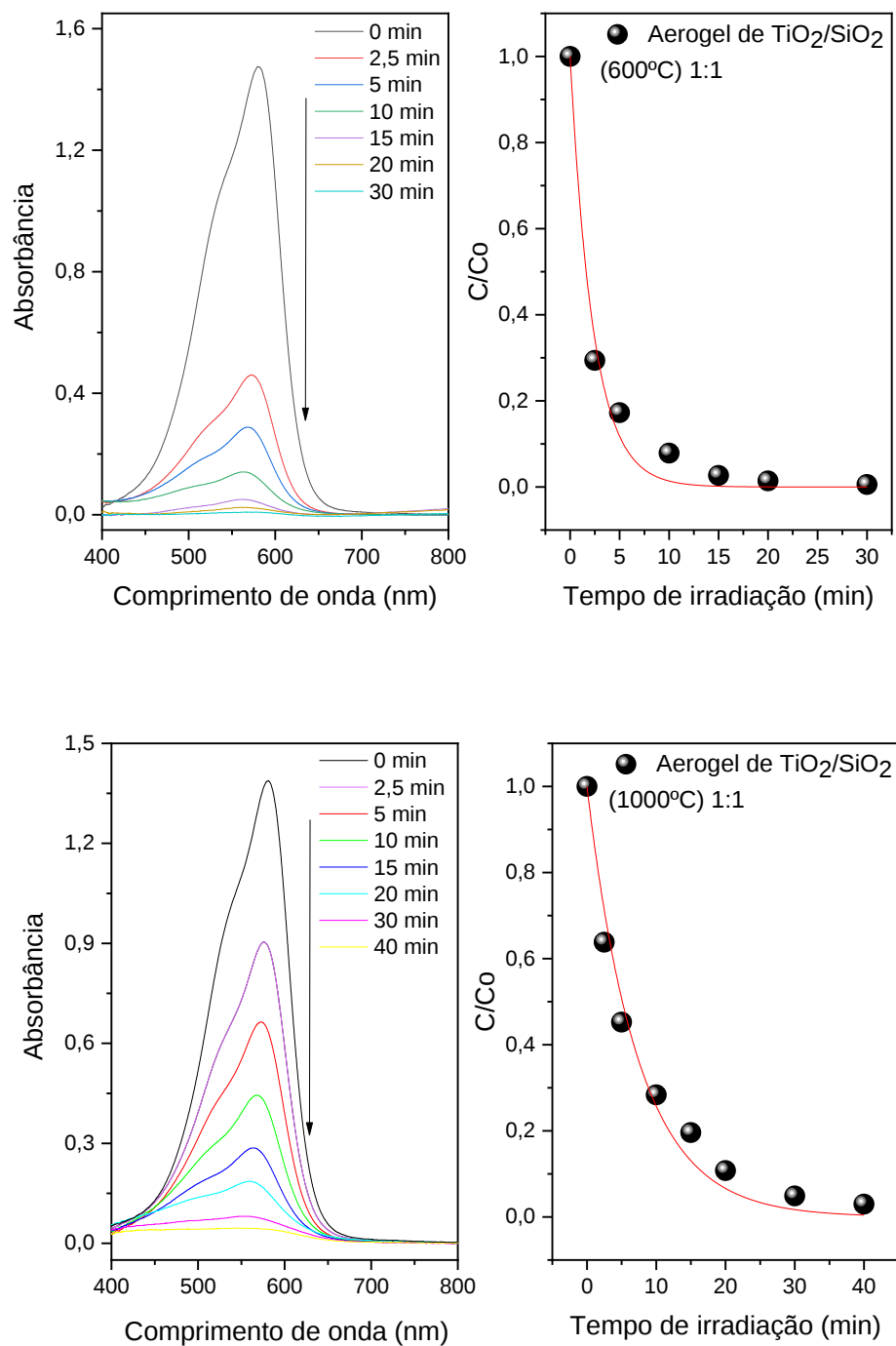


Figura 95: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 1:1 ($r^2 > 0,986$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 1:1 ($r^2 > 0,978$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.

A Fig. 96 referente à amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 580 nm e 1,39 de absorbância no tempo 0h

(sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (50 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 97,7%.

A amostra de aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 2:1 mostra um máximo da intensidade de absorção em 582 nm e 1,20 de absorbância no tempo 0h (sem irradiação). Após 2,5 min com irradiação, a intensidade da banda de absorção da amostra diminui acentuadamente. Esse comportamento foi notado até a absorbância atingir um valor próximo a zero (30 min de irradiação), o que significa que o corante CV se decompôs quase completamente. A eficiência da fotodegradação obtido foi 99,1%.

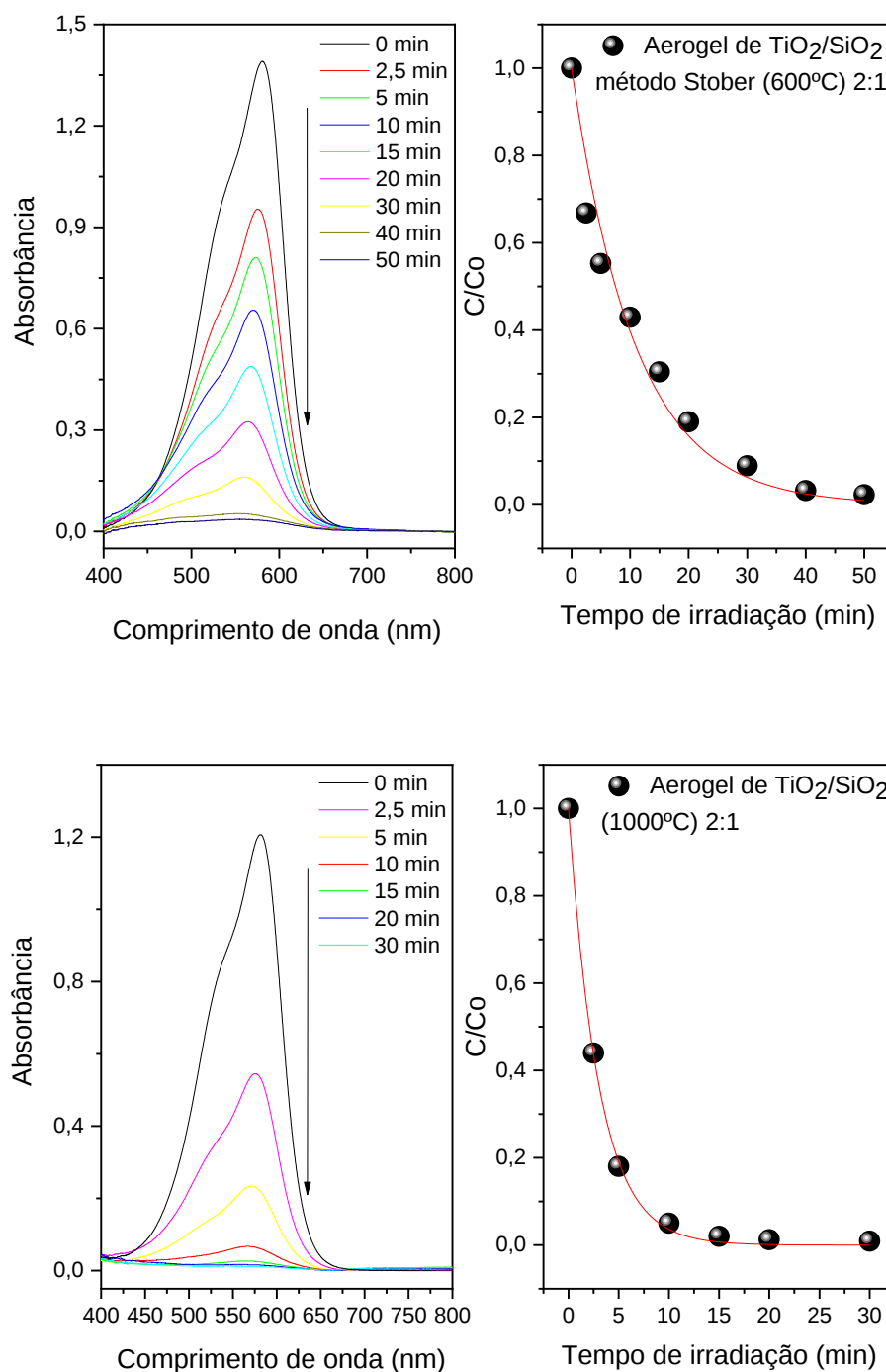


Figura 96: Espectro de absorção na região UV-Vis da fotodegradação do corante cristal violeta em 15 mg do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1 ($r^2 > 0,968$) e do aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 2:1 ($r^2 > 0,999$) e suas respectivas respostas em função do tempo de irradiação.

A cinética das reações de fotodegradação seguiu a seguinte ordem: aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 1:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 2:1 > aerogel de TiO_2 (600°C)

> aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1000°C) 1:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (600°C) 2:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 1:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 1:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (1000°C) 2:1 > aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ método Stober (600°C) 2:1 > aerogel de TiO_2 (1000°C).

Nitidamente a adição de sílica promoveu uma maior adsorção em altas temperaturas comparadas com a amostra de aerogel de TiO_2 (1000°C). No entanto, a rota utilizando aerogel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi considerada com resultados mais satisfatórios do que o método Stober. Pequenas diferenças na capacidade de adsorção são encontradas nos restantes das amostras, mais precisamente referentes ao tempo de experimento.

Capítulo 5 – Conclusões

5.1 Conclusões finais

Neste trabalho, partículas foram sintetizadas em diferentes concentrações com sucesso pelo método hidrotérmico de coprecipitação assistido por micro-ondas. O controle de diâmetro foi realizado variando a concentração de EDTA. Imagens de MEV demonstraram a formação de partículas β -NaYbF₄ hexagonais e microbastões, após tratamento térmico.

Sob a excitação de um laser de 980 nm, o sistema contendo o íon Tm³⁺ como ativador, apresentou bandas de emissão estreitas na região do UV-Vis-NIR por um processo de *up conversion*. As transições eletrônicas e número fótons envolvidos no processo foram estudados detalhadamente para a comparação de um diagrama de energia da literatura científica. Dois níveis de energia ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) termicamente acoplados foram escolhidos para aplicação em termometria óptica.

Os valores de LIR das emissões das partículas em aproximadamente 450 e 475 nm decorrentes de dois níveis de energia ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) termicamente acoplados foram apontados para identificar as propriedades de detecção de temperatura. O aumento da temperatura resultou em uma diminuição significativa na razão de intensidades integradas das transições eletrônicas. A sensibilidade térmica relativa máxima ($S_{r \text{ máx}}$) foi determinada em ~0,64% e 1,13-2,54 K da incerteza da temperatura. Esses resultados sugerem que as partículas sintetizadas são candidatas promissoras para desenvolver um termômetro luminescente secundário em microescala, não invasivo e sem contato na faixa de temperatura ~304-344 K compatível para sistemas biológicos.

Na segunda parte do trabalho, foram preparados aerogéis monolíticos de TiO₂ e TiO₂/UCPs pela metodologia sol-gel e secagem supercrítica em CO₂. Estudos sistemáticos das propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas foram realizados para utilização em tratamento de água a partir da fotocatalise heterogênea. Medidas de MEV e BET comprovaram a formação de compósito com uma rede tridimensional mesoporosa. A anatase foi identificada como estrutura cristalina destes materiais por espectroscopia raman e DRX. Espectros de emissão estreitos por *up conversion* na região do UV-Vis-NIR foram obtidos sob a excitação de um laser de 980 nm. Novamente, as transições eletrônicas e número fótons envolvidos no processo foram analisados para uma analogia a um diagrama de energia da literatura científica. O rendimento quântico absoluto confirmou a absorção de luz no sistema

fotoexcitados pelo TiO_2 , uma vez que houve diminuição no valor do rendimento quântico comparado as partículas. A eficiência fotocatalítica destes materiais foi de 86,1% durante 7 h de iluminação com um laser de 980 nm para fotodegradação do corante cristal violeta (CV).

Na terceira parte do trabalho, aerogéis derivados de sílica e TiO_2 foram preparados por uma rota fácil e prática para investigação da estabilidade térmica em altas temperaturas (600-1000°C). Medidas de MEV comprovaram a formação de compósito com uma rede tridimensional mesoporosa e para a metodologia de Stober, foram observadas a presença de nanopartículas de sílica ligadas na rede. A adição de sílica comprova o seu papel significativo para aumentar a área superficial específica e impossibilitar a transformação da fase cristalina anatase -> rutilo em tratamento térmico a 1000°C. Estes materiais apresentaram um alto desempenho fotocatalítico para fotodegradação de CV. Resultados evidenciaram que os materiais fotocatalíticos nanoestruturados (aerogéis TiO_2 /UCPs e aerogéis derivados de sílica e TiO_2 e são uma alternativa para remediação ambientais, especialmente para redução de poluentes orgânicos presentes na água e outras possíveis aplicações que exigem altas temperaturas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho apresenta muitas possibilidades para aplicação em microtermometria óptica e fotocatalise heterogênea. No entanto, propostas de trabalhos devem ser apontadas como perspectivas futuras, sendo algumas citadas abaixo:

- As partículas com emissão por up-conversion apresentaram excelentes propriedades luminescentes, porém ainda é necessária uma otimização do processo como um sensor, uma vez que houve instabilidade da temperatura apresentadas nos dados de LIR e estudos mais detalhados para aplicação em sistemas biológicos ou escala industrial.
- Aerogéis TiO_2 /UCPs exibiram um novo caminho para aplicação em fotocatalise heterogênea assistida no NIR para melhor coleta de luz e emprego do espectro solar. No entanto, estudos aprofundados devem ser realizados nos experimentos de fotocatalise, como medidas em triplicata, incerteza da medida e espectros sem o uso do laser de 980 nm.

- Aerogéis derivados de sílica mostraram uma grande potencialidade para tecnologias com processamento térmico em altas temperaturas (800-1000°C), entretanto análises sistemáticas devem ser realizadas como, XPS, XRF e reflectância difusa e um aprimoramento nas condições experimentais de fotocatalise, como medidas em triplicata e incerteza da medida.
- Estudos são sugeridos para preparação de aerogéis TiO_2 /UCPs e aerogéis de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{UCPs}$ para aplicação em microtermometria óptica em uma maior faixa de temperatura e fotocatalise heterogênea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - VIRK, H. S. History of Luminescence from Ancient to Modern Times. **Defect and Diffusion Forum**, v. 361, 1-13, 2015.
- 2 - VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 6, 731-738, 2011.
- 3 - EDGAR, A. Luminescent Materials. In: KASAP, S.; CAPPER, P. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Springer, 2017. p. 997- 1012.
- 4 - RONDA, C. Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier, 2017. p. 1-9.
- 5 - BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. **Luminescent Materials**. Heidelberg: Springer, 1994. p. 2–9.
- 6 - LUIZ, F. C. L. **Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas**. 2009. 154 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2008.
- 7 - BURROWS, H. D; AZENHA, M.; MONTEIRO, C. J. P. Homogeneous photocatalysis. In: FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. M.; FARIA, J. **Catalysis from Theory to Application. An Integrated Course**. Coimbra University Press, 2008. 587p.
- 8 - HUANG, H.; ZHU, J-J. The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials. **Analyst**, v. 144, n. 23, 6789-6811, 2019.
- 9 - FILHO SOUSA DE, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 753-760, 2014.
- 10 - MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v.28, n. 1, 111-117, 2005.
- 11 - RARE EARTHS. **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, Jan. 2021, Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-rare-earths.pdf>> Acesso em: 4 Maio 2021.

- 12 - SILVA, G. A.; PETTER, C. O.; ALBUQUERQUE, N. R. Factors and competitiveness analysis in rare earth mining, new methodology: case study from Brazil. **Heliyon**, v. 4, n. 3, e00570, 2018.
- 13 - XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, n. 10-28, 2014.
- 14 - JYOTHI, R. K. **Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies**. Switzerland: Springer, 2020.
- 15 - TIWARI, A.; DHOBLE, S. J. Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review. **Luminescence**, v. 35, n. 1, 4-33, 2020.
- 16 - LIANG, T.; FU, J.; LI, M.; LI, H.; HAO, Y.; MA, W. Application of upconversion photoluminescent materials in perovskite solar cells: opportunities and challenges. **Materials Today Energy**, v. 21, 100740, 2021.
- 17 - SHI, J.; SUN, X.; ZHU, J.; LI, J.; ZHANG, H. One-step synthesis of amino-functionalized ultrasmall near infrared-emitting persistent luminescence nanoparticles for in vitro and in vivo bioimaging. **Nanoscale**, v. 8, n. 18, 9798-9804, 2016.
- 18 - ZHANG, K.; ZHOU, M.; YU, C.; LI, X.; YANG, K.; YANG, S.; WENXIN, D.; HUANG, W.; FAN, Q.; ZHU, L. High value-added fluorescence upconversion agents-assisted nanosemiconductors for efficient wide spectral response photocatalysis: Exerting energy transfer effect and applications. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 3, 243-260, 2021.
- 19 - CADIAU, A.; BRITES, C. D. S.; COSTA, P. M. F. J.; FERREIRA, R. A. S.; ROCHA, R.; CARLOS, L. D. Ratiometric Nanothermometer Based on an Emissive Ln³⁺-Organic Framework. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, 7213–7218, 2013.
- 20 - LANZA, G.; VARGA, Z.; KOLONITS, M.; HARGITTAI, M. On the effect of 4f electrons on the structural characteristics of lanthanide trihalides: Computational and electron diffraction study of dysprosium trichloride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 7, 074301, 2008.

- 21 - RIVERA, V.A.G; FERRI, F.A., MAREGA JR., E. **Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions**, Plasmonics - Principles and Applications, IntechOpen, 2012.
- 22 - PETERS, J. A.; DJANASHVILI, K.; GERALDES, C. F. G. C.; PLATAS-IGLESIAS, C. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 406, 213146, 2020.
- 23 - SOBOLEV, B. P. Lanthanum and Lanthanide Trifluorides: Lanthanide Contraction and Volume of Fluorine Ion. **Crystallography Reports**, v. 65, 175-181, 2020.
- 24 - DOUGLAS, B. E. The lanthanide contraction. **Journal of Chemical Education**, v. 31, n. 11, 598-599, 1954.
- 25 - COTTON, S. A. Scandium, Yttrium & the Lanthanides: Inorganic & Coordination Chemistry. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 2011.
- 26 - FERRU, G.; REINHART, B.; BERA, M. K.; DE LA CRUZ, M. O.; QIAO, B.; ELLIS, R. J.; The Lanthanide Contraction beyond Coordination Chemistry. **Chemistry A European Journal**, v. 22, n. 20, 6899-6904, 2016.
- 27 - BÜNZLI, J-C. G. Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld. **Cell Press Reviews**, v. 1, n. 8, 751-762, 2019.
- 28 - LIBRANTZ, A. F. H. **Estudo comparativo das emissões do Nd (3+) nas configurações $4f^2$ e $4f^3$ induzidas pela excitação multifotônica em cristais de YLF, GLF, LLF**. 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
- 29 - VLECK, V. J. H. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 41, 67-80, 1937.
- 31 - WALSH, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, 403–433, 2006.
- 32 - HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence**, v. 136, 221-239, 2013.

- 33 - WANG, M.; ABBINENI, G.; CLEVINGER, A.; MAO, C.; XU, S. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 7, n. 6, 710-729, 2011.
- 34 - PARKER, C. A.; HATCHARD, C. G.; JOYCE, T. A. Sensitised delayed fluorescence as an analytical method. Some preliminary experiments. **Analyst**, v. 90, 1-8, 1965.
- 35 - ZHOU, J.; LIU, Q.; FENG, W.; SUN, Y.; LI, F. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 1, 395-465, 2015.
- 36 - CHEN, G.; QIU, H.; PRASAD, P. N.; CHEN, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, 5161-5214, 2014.
- 37 - DU, P.; LUO, L.; YU, J. S. Controlled synthesis and upconversion luminescence of Tm^{3+} -doped NaYbF_4 nanoparticles for non-invasion optical thermometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, 926-933, 2018.
- 38 - ANWER, H.; PARK, J-W. Near-infrared to visible photon transition by upconverting NaYF_4 : Yb^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} @ Bi_2WO_6 core@shell composite for bisphenol A degradation in solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, 438-447, 2019.
- 39 - POLLNAU, M.; GAMELIN, D. R.; LÜTHI, S. R.; GÜDEL, H. U. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, 3337-3346, 2000.
- 40 - BAI, X.; SONG, H.; PAN, G.; LEI, Y.; WANG, T.; REN, X.; LU, S.; DONG, B.; DAI, Q.; FAN, L. Size-Dependent Upconversion Luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Nanocrystalline Ytria: Saturation and Thermal Effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 36, 13611-13617, 2007.
- 41 - CHEN, D.; WANG, Y.; YU, Y.; HUANG, P. Intense ultraviolet upconversion luminescence from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\beta\text{-YF}_3$ nanocrystals embedded glass ceramic. **Applied Physics Letters**, v. 91, 051920-051920-3, 2007.
- 42 - BALABHADRA, S.; DEBASU, M. L.; BRITES, C. D. S.; FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In

Different Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 25, 13962-13968, 2017.

43 - MOONEY, J.; KAMBHAMPATI, P. Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 19, 3316-3318, 2013.

44 - SAMUDRALA, G. K.; VOHRA, Y. K. Structural Properties of Lanthanides at Ultra High Pressure. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier, 2013. p. 275-319.

45 - LAMBERT, C. E. Lanthanide Series of Metals. **Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)**. Elsevier, 2005. p. 691-694

46 - Thulium. **Royal Society of Chemistry**, Disponível em: <<https://www.rsc.org/periodic-table/element/69/thulium>> Acesso em: 19 Maio 2021.

47- SZELA, J. W.; MACKENZIE, J. I. Excited-state absorption measurements of Tm³⁺-doped crystals. **SPIE**, v. 8433, 84331O, 2012.

48 - BLACKBURN, O. A.; TROPIANO, M.; SORENSER, T. J.; THOM, J.; BEEY, A.; BUSHBY, L. M.; PARKER, D.; NATRAJAND, L. S.; FAULKNER, S. Luminescence and upconversion from thulium(III) species in solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, 13378-13384, 2012.

49 - MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; STEFANSKI, M.; TOMALA, R.; HRENIAK, D.; STREK, W. Modulation of Thulium Upconversion in Potassium Tetraphosphates (KLaP₄O₁₂) nanocrystals by co-doping with Yb³⁺ ions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 13, 2513-2517, 2016.

50 - LUO, X.; ZHAO, W.; CHEN, Q.; ZHI, M. Controllable hydrothermal synthesis of NaYbF₄ and YbF₃ with diverse morphologies and emission enhancement in β-NaYbF₄: Er³⁺ upconversion micro-crystals via solvents codoping and Na⁺ dosage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 897, 162672, 2022.

51 - QUINTANILLA, M.; LIZ-MARZÁN, L. M. Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer. **Nanotoday**, v. 19, 126-145, 2018.

52 - ATKINS, P.; DE PAULA, JULIO. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- 53 - ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 54 - MORRISS, G. P.; RONDONI, L. Definition of temperature in equilibrium and nonequilibrium systems. **Physical Review E**, v. 59, n. 1, 5-8, 1999.
- 55 - ZANI, V.; PEDRON, D.; PILOT, R.; SIGNORINI, R. Contactless Temperature Sensing at the Microscale Based on Titanium Dioxide Raman Thermometry, **Biosensors**, v. 11, n. 102, 1-17, 2021.
- 56 - BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, 1801239, 2018.
- 57 - BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. In: GSCHNEIDNER, K. JR.; JEAN-CLAUDE, B.; VITALIJ, P. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Amsterdam: North-Holland, v. 49, 339-427, 2016.
- 58 - JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, 4301-4326, 2012.
- 59 - REN, M.; BRITES, C. D. S.; BAO, S-S.; FERREIRA, R. A. S.; ZHENG, L-M.; CARLOS, L. D. A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 33, 8480-8484, 2015.
- 60 - RUNOWSKI, M.; WÓZNY, P.; STOPIKOWSKA, N.; MARTÍN, I. R.; LAVÍN, V.; LIS, S. Luminescent Nanothermometer Operating at Very High Temperature-Sensing up to 1000 K with Upconverting Nanoparticles ($\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$). **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 39, 43933-43941, 2020.
- 61 - RODRIGUES, E. M.; GÁLICO, D. A.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Self-supported films of poly(methyl methacrylate) (PMMA) containing Tm^{III} -doped upconverting core@shell nanoparticles as high sensitivity temperature optical probe. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 291, 1-6, 2019.
- 62 - ZANATTA, A. R.; SCOCA, D.; ALVAREZ, F. A suitable (wide-range + linear) temperature sensor based on Tm^{3+} ions. **Scientific Reports**, v. 7, n. 14113, 1-8, 2017.

- 63 - BRITES, C. D. S.; MARTÍNEZ, E. D.; URBANO, R.R.; RETTORI, C.; CARLOS, L. D. Self-Calibrated Double Luminescent Thermometers Through Upconverting Nanoparticles. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 267, 1-10, 2019.
- 64 - BEDNARKIEWICZ, A.; MARCINIAK, L.; CARLOS, L. D.; JAQUE, D. Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications. **Nanoscale**, v.12, n. 27, 14405-14421, 2020.
- 65 - SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, 51-64, 1988.
- 66 - LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; HENRY, M.; DOEUFF, S. The chemistry of the sol-gel process. **Solid State Ionics**, v. 32/33, n. 2, 633-638, 1989.
- 67 - INNOCENZI, P. Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 94, 544-550, 2020.
- 68 - MATTER, F.; LUNA, A. L.; NIEDERBERGER, M. From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. **Nanotoday**, v. 30, 100827, 2020.
- 69 - SCHUBERT, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In: LEVY, D.; ZAYAT, M. **The Sol-Gel Handbook**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. p.3- 27.
- 70 - OUELLETTE, R. J.; RAWN, D. Nucleophilic Substitution and Elimination Reactions. In: OUELLETTE, R. J.; RAWN, D. **Organic Chemistry Study Guide**. Amsterdam: Elsevier, 2015, p. 169-182.
- 71 - LIVAGE, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In: AEGERTER, M.; MENNIG, M. **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**. Boston/Dordrecht/New York/London: Kluwer academic publishers, 2004, p. 3-14.
- 72 - FERREIRA NETO, E. P. **Partículas e Aerogéis nanoestruturados de SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂-Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2018. 187 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, São Carlos, 2018.
- 73 - DEMÍRCAN, D.; KÍBARER, G.; RZAYEV, Z. M. O. Preparation of Poly(MA-alt- α -olefin-C_{6,8,12,18})/Silica Nanohybrids via in situ generated nanofillers for use as a dual function organonanofiller. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, n. 11, 2015, 1993–2003.

- 74 - AGUILAR, G. V. Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research. In: AGUILAR, G. V. **Sol-Gel Method. Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties**. London: IntechOpen, 2019, p. 1-6.
- 75 - PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, 4243-4266, 2002.
- 76 - WAN, W.; ZHANG, R.; MAB, M.; ZHOU, Y. Monolithic aerogel photocatalysts: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 3, 754-775, 2018.
- 77 - BARRIOS, E.; FOX, D.; SIP, Y. Y. L.; CATARATA, R.; CALDERON, J. E.; AZIM, N.; AFRIN, S.; ZHANG, Z.; ZHAI, L. Nanomaterials in Advanced, High-Performance Aerogel Composites: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 4, 726, 2019.
- 78 - SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels. **Reviews in Advance**, v. 8, 307-334, 2017.
- 79 - ZHAO, S.; MALFAIT, W. J.; GUERRERO-ALBURQUERQUE, N.; KOEBEL, M. M.; NYSTRÖM, G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. **Angewandte Chemie**, v. 57, n. 26, 7580-7608, 2018.
- 80 - SALIMIAN, S.; ZADHOUSH, A.; NAEIMIRAD, M.; KOTEK, R.; RAMAKRISHNA, S. A review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 10, 3383-3408, 2017.
- 81 - Aerogel in Hand. **Nasa**, Mar. 2008. Disponível em: <https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_449.html>. Acesso em: 16 Jun. 2021.
- 82 - ULKER, Z.; ERKEY, C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems. **Journal of Controlled Release**, v. 177, 51-63, 2014.
- 83 - RIFFAT, S. B.; QIU, G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. **International Journal of Low-carbon technologies**, v. 8, n. 1, 1-6, 2013.
- 84 - DU, A.; ZHOU, B.; ZHANG, Z.; SHEN, J. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. **Materials (Basel)**, v. 6, n. 3, 941-968, 2013.

- 85 - GHORASHI, M. S.; HOSSEINI, H. R. M.; MOHAJERANI, E.; PEDRONI, M.; GHAHRIZJANI, R. Enhanced TiO₂ Broadband Photocatalytic Activity Based on Very Small Upconversion Nanosystems. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2021.
- 86 - BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P. K.; VENNARD, A. S. M. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574-5615, 2015.
- 87 - LI, D.; SONG, H.; MENG, X.; SHEN, T.; SUN, J.; HAN, W.; WANG, X. Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO₂. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, 546, 2020.
- 88 - ZYWITZKI, D.; JING, H.; TÜYSÜZ, H.; CHAN, C. K. High surface area, amorphous titania with reactive Ti³⁺ through a photo-assisted synthesis method for photocatalytic H₂ generation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 22, 10957-10967, 2017.
- 89 - MALEKI, H.; HÜSING, N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, 530-555, 2018.
- 90 - KISCH, H. Semiconductor Photocatalysis for Chemoselective Radical Coupling Reactions. **Accounts of chemical research**, v. 50, n. 4, p. 1002-1010, 2017.
- 91 - NAYAK, M. K.; SINGH, J.; SINGH, B.; SONI, S.; PANDEY, V. S.; TYAGI, S. Introduction to semiconductor nanomaterial and its optical and electronics properties. In: GUPTA, R. K.; MISRA, M. (Org.). **Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications**. India: Elsevier, 2017. p. 1-33.
- 92 - TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Ago. 2004. p.1-83.
- 93 - DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES-PROSAB, 2001. p. 1-149.

- 94 - PAWAR, M.; SENDOGDULAR, S. T.; GOUMA, P. A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System. **Journal of Nanomaterials**, 2018.
- 95 - WANG, Z.; LIU, Y.; HUANG, B.; DAI, Y.; LOU, Z.; WANG, G.; ZHANG, X.; QIN, X. Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, 2758-2774, 2014.
- 96 - MÉNDEZ-RAMOS, J.; ACOSTA-MORA, P.; RUIZ-MORALES, J. C.; HERNANDEZ, T.; BORGES, M. E.; ESPARZABM P. Turning into the blue: materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonics. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, 23028-23034, 2013.
- 97 - ULLAH, S.; HAZRA, C.; FERREIRA-NETO, E. P.; SILVA, T. C.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; RIBEIRO, S. J. L. Microwave-assisted synthesis of NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@TiO₂ core@shell photocatalysts. **CrystEngComm**, v. 19, n. 25, 3465-3475, 2017.
- 98 - YI, G.; LU, H.; ZHAO, S.; GE, Y.; YANG, W.; CHEN, D.; GUO, L-H. Synthesis, Characterization, and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline NaYF₄:Yb,Er Infrared-to-Visible Up-Conversion Phosphors. **Nano Letters**, v. 4, n. 11, 2191-2196, 2004.
- 99 - WANG, W.; HUANG, W.; NI, Y.; LU, C.; XU, Z. Different upconversion properties of β-NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺/Er³⁺ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive TiO₂. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 1, 340-348, 2014.
- 100 - YIN, A.; ZHANG, Y.; SUN, L.; YAN, C. Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, 953-959, 2010.
- 101 - CHEN, X.; WANG, W.; CHEN, X.; BI, J.; WU, L.; LI, Z.; FU, X. Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ with microtube morphology. **Materials Letters**, v. 63, n. 12, 1023-1026, 2009.
- 102 - WANG, F.; LIU, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 4, 976-989, 2009.
- 103 - Dióxido de titânio. **PubChem**, Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium-dioxide>>. Acesso em: 25 Jun. 2021.

- 104 - MOMA, J.; BALOYI, J. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In: KHAN, S. B.; AKHTAR, K. (Org.). **Photocatalysts - Applications and Attributes**. Arábia Saudita: IntechOpen, 2018.
- 105 - LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 195503-195508, 2012.
- 106 - SKOCAJ, M.; FILIPIC, M.; PETKOVIC, J.; NOVAK, S. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? **Radiology and Oncology**, v. 45, n. 4, 227-247, 2011.
- 107 - HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.
- 108 - QU, Y.; SUN, C.; SUN, G.; KONG, X.; ZHANG, W. Preparation, characterization, and kinetic and thermodynamic studies of mixed-phase TiO₂ nanoparticles prepared by detonation method. **Results in Physics**, v. 6, p. 100-106, 2016.
- 109 - KIM, W.; TACHIKAWA, T.; MOON, G-H.; MAJIMA, T.; CHOI, W. Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 53, n. 51, 14036-14041, 2014.
- 110 - GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, 1901997, 2019.
- 111 - ZHANG, M.; CHEN, T.; WANG, Y. Insights into TiO₂ polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties. **RSC Advances**, v. 7, n. 83, p. 52755-52761, 2017.
- 112 - LIN, H.; HUANG, C. P.; LI, W.; NI, C.; SHAH, S. I.; TSENG, Y-H. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n.1-2, p. 1-11, 2006.
- 113 - XU, N.; SHI, Z.; FAN, Y.; DONG, J.; SHI, J.; HU, M. Z-C. Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 2, p. 373-379, 1999.
- 114 - SABYROV, K.; BURROWS, N. D.; PENN, R. L. Size-Dependent Anatase to Rutile Phase Transformation and Particle Growth. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 8, 1408-1415, 2013.

- 115 - MANDZY, N.; GRULKE, E.; DRUFFEL, T. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. **Powder Technology**, v. 160, n. 2, 121-126, 2005.
- 116 - FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 9, n. 3-4, 398-406, 2010.
- 117 - DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, v. 79, 128-146, 2015.
- 118 - FAROOQ, M. H.; ASLAM, I.; SHUAIB, A.; ANAM, H. S.; RIZWAN, M.; KANWAL, Q. Band gap engineering for improved photocatalytic performance of CuS/TiO₂ composites under solar light irradiation. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 33, n. 3, 561-571, 2019.
- 119 - CHALASTARA, K.; GUO, F.; ELOUATIK, S.; DEMOPOULOS, G. P. Tunable Composition Aqueous-Synthesized Mixed-Phase TiO₂ Nanocrystals for Photo-Assisted Water Decontamination: Comparison of Anatase, Brookite and Rutile Photocatalysts. **Catalysts**, v. 10, n. 4, 407, 2020.
- 120 - FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S.; DE LAS NIEVES, F. J. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, v. 37, n. 13, 3180-3188, 2003.
- 121 - PATCHAIYAPPAN, A.; SARAN, S.; DEVIPRIYA, S. P. Recovery and reuse of TiO₂ photocatalyst from aqueous suspension using plant based coagulant - A green approach. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 7, 2107-2113, 201
- 122 - ANWER, H.; MAHMOOD, A.; LEE, J.; KIM, K-H.; PARK, J-W.; YIP, A. C. K. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. **Nano research**, v. 12, n. 5, 955-972, 2019.
- 123 - RAFIQ, A.; IKRAM, M.; ALI, S.; NIAZ, F.; KHAN, M.; KHAN, Q.; MAQBOOL, M. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 97, 111-128, 2021.
- 124 – NAZRI, M. K. H. M.; SAPAWE, N. A short review on photocatalytic toward dye degradation. **Materials today: Proceedings**, v. 31, n. 1, A42-A47, 2020.

- 125 - MITTAL, A.; GAJBE, V.; MITTAL, J. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 2, p. 364-375, 2008.
- 126 - ABBAS, H. A.; NASR, R. A.; ZBU-ZURAYK, R.; BAWAB, A. A.; JAMIL, T. S. Decolourization of crystal violet using nano-sized novel fluorite structure $\text{Ga}_2\text{Zr}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_7$ photocatalyst under visible light irradiation. **Royal Society Open Science**, v. 7, n. 3, 191632, 2020.
- 127 - ULLAH, S.; FERREIRA-NETO, E. P.; HAZRA, C.; PARVEEN, R.; ROJAS-MANTILLA, H. D.; CALEGARO, M. L.; SERGE-CORREALES, Y. E.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; RIBEIRO, S. J. L. Broad spectrum photocatalytic system based on BiVO_4 and $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ upconversion particles for environmental remediation under UV-vis-NIR illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, 121-135, 2019.
- 128 - LIAO, J.; WANG, M.; LIN, F.; HAN, Z.; FU, B.; TU, D.; CHEN, X.; QIU, B.; WEN, H-R. Thermally boosted upconversion and downshifting luminescence in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}/\text{Er}$ with two-dimensional negative thermal expansion. **Nature Communications**, v. 13, 2090-2101, 2022.
- 129 - RUNOWSKI, M.; SHYICHUK, A.; TYMINSKI, A.; GRZYB, T.; LAVÍN, V.; LIS, S. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry and Nanothermometry: High-Pressure and High-Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide-Doped Phosphates- $\text{LaPO}_4/\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 20, 17269-17279, 2018.
- 130 - ZHOU, S.; JIANG, G.; LI, X.; JIANG, S.; WEI, X.; CHEN, Y.; YIN, M.; DUAN, C. Strategy for thermometry via Tm^{3+} -doped NaYF_4 core-shell nanoparticles. **Optics Letters**, v. 39, n. 23, 6687-6690, 2014.
- 131 - CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, v. 4, n. 4, 559-566, 2018.
- 132 - FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; SIMÕES, M. B.; PERISSINOTTO, A. P.; VICENTE, F. S.; NOESKE, P-L, M.; RIBEIRO, S. J. L.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, 293-305, 2019.

- 133 - FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; MARTINEZ, V. P.; YABARRENA, J. MS. C.; SIMÕES, M. B.; PERISSINOTTO, A. P.; WENDER, H.; VICENTE, F. S.; NOESKE, P-L, M.; RIBEIRO, S. J. L.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Thermally stable SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles for application in photocatalytic self-cleaning ceramic tiles. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, 2085-2096, 2021.
- 134 - BARANCHIKOV, A. E.; KOPITSA, G. P.; YOROV, KH. E.; SIPYAGINA, N. A.; LERMONTOV, S. A.; PAVLOVA, A. A.; KOTTISOV, S. YU.; GARAMUS, V. M.; RYUKHTIN, V.; IVANOV, V. K. SiO₂–TiO₂ Binary Aerogels: A Small-Angle Scattering Study. **Physical methods of investigation**, v. 66, 874-882, 2021.
- 135 - YOROV, KH. E.; SIPYAGINA, N. A.; BARANCHIKOV, A. E.; LERMONTOV, S. A.; BORILO, L. P.; IVANOV, V. K. SiO₂–TiO₂ Binary Aerogels: Synthesis in New Supercritical Fluids and Study of Thermal Stability. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 11, 1339-1346, 2016.
- 136 - KOBAYASHI, M.; SKARBA, M.; GALLETTTO, P.; CAKARA, D.; BORKOVEC, M. Effects of heat treatment on the aggregation and charging of Stöber-type silica. **Journal of colloid and interface science**, v. 292, n. 1, 139-147, 2005.
- 137 - XINGYUAN, N.; JICHAO, W.; GUANGWU L.; ZHIHUA, Z.; JUN, S.; BIN, Z.; GUANGMING, W. Preparation and Properties of Super Insulation Material SiO₂ Aerogel. **Advanced Materials Research**, v. 516-517, 1531-1535, 2012.

Apêndice A – Cálculo da densidade de potência

O cálculo da densidade de potência se fundamenta em 3 etapas. Primeiramente, foi estabelecida a potência real de saída do laser (P_M) usando um medidor de potência. Porém, foi considerado o valor de transmitância (T) do filtro em 980 nm ($T = 5,58\%$) utilizado na realização da medida. Esta relação pode ser representada pela seguinte fórmula:

$$\text{Potência do laser} = \frac{\text{Potência medida}}{\text{Transmitância do filtro}} \quad (17)$$

Os resultados obtidos são detalhados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores obtidos da potência do laser (P_L).

Potência aplicada (mW)	Potência medida, P_M (mW)	Potência do laser, P_L (mW)
50	2,78	49,83
100	6,01	107,74
150	9,21	165,11
200	12,40	222,30
250	15,70	281,47
300	18,84	337,76

Assim, a incerteza do valor da potência real de saída do laser (ΔP_L) foi calculada de acordo com a equação da propagação dos erros:

$$\Delta P_M = \sqrt{\left(\frac{\partial P_M}{\partial P_L}\right)^2 \Delta P_L^2 + \left(\frac{\partial P_M}{\partial T}\right) \Delta T^2} \quad (18)$$

Os resultados obtidos e subsequentes parâmetros são detalhados na Tabela 14 e Fig 97.

Tabela 14: Valores obtidos para a incerteza da potência do laser (ΔP_L).

P_M (W)	ΔP_M (W)	Transmitância do filtro, T%	ΔT	P_L (W)	ΔP_L (W)
0,002	0,001	5,58	0,0000001	0,049	0,018
0,006	0,001	5,58	0,0000001	0,107	0,018
0,009	0,001	5,58	0,0000001	0,165	0,018
0,012	0,001	5,58	0,0000001	0,222	0,018
0,015	0,001	5,58	0,0000001	0,281	0,018
0,018	0,001	5,58	0,0000001	0,337	0,018

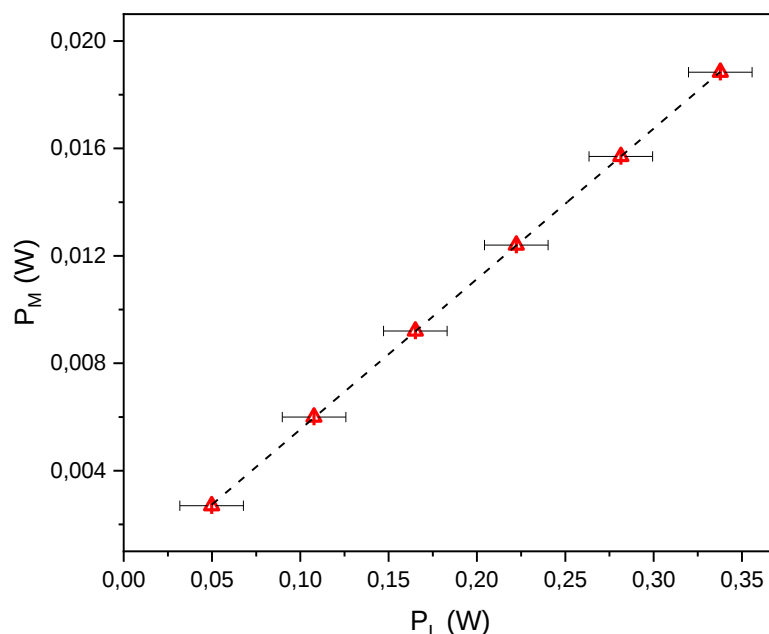


Figura 97: Relação entre a potência de saída do laser e a potência medida pelo medidor de potência.

No segundo passo, o perfil do feixe do laser de 980 nm foi medido usando uma câmera de vídeo CCD (charge coupled device). É possível ter informações mais detalhadas da intensidade óptica, do diâmetro do ponto do laser e do seu alinhamento em diferentes eixos. Essa medida é crucial para avaliar quaisquer interferentes ópticos no caminho do feixe e assim, consequentemente influenciar na qualidade dos espectros de emissão de conversão ascendente de energia que serão mostrados posteriormente.

Geralmente, o bombeamento longitudinal do laser produz um spot circular na ordem de centenas de micrômetros de diâmetro, cujo aumento é proporcional a densidade de potência do laser usada. Isso foi observado nas Fig. 98 à 103, porém seguiram um perfil não gaussiano devido à baixa qualidade deste e o elevado tempo de utilização. Em futuros experimentos serão avaliados a substituição de outro laser com perfil homogêneo para um manuseamento adequado da potência e área excitada. Do mesmo modo, para a intensidade de emissão no eixo Y, há um alargamento da banda.

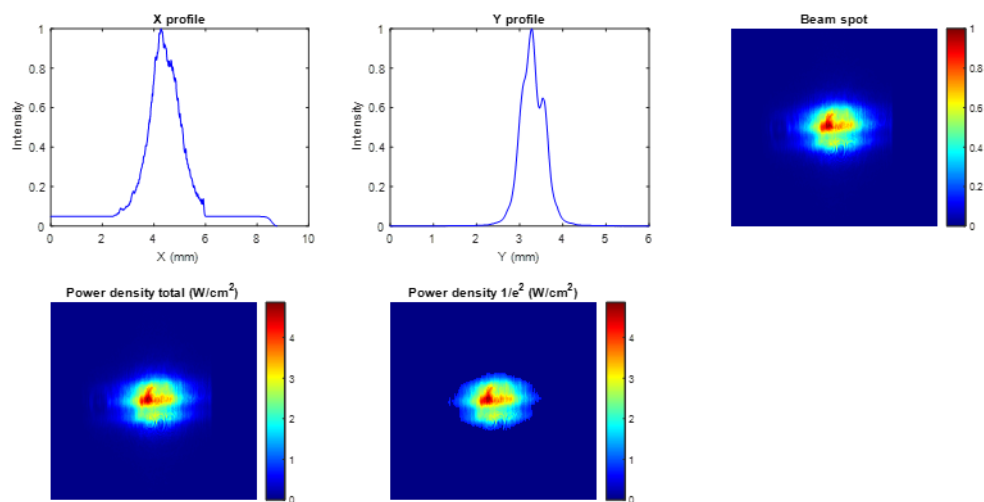


Figura 98: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 49,3 mW.

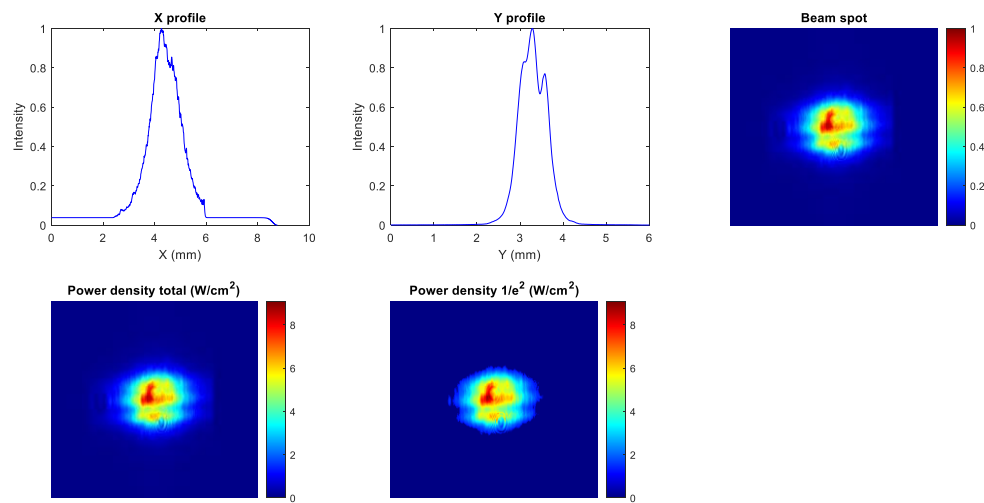


Figura 99: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 107,8 mW.

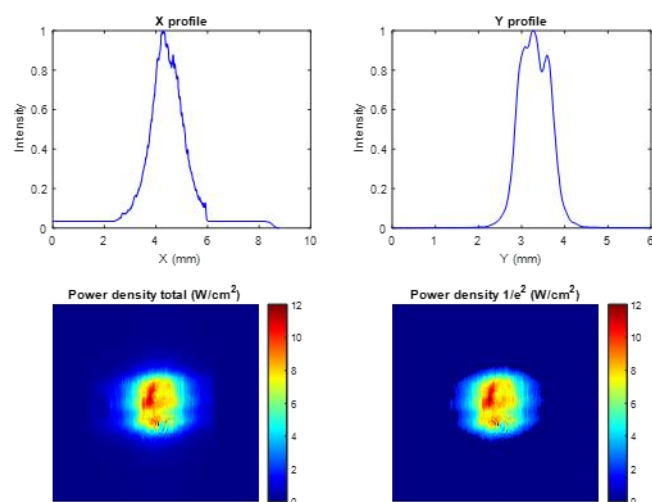


Figura 100: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 165,1 mW.

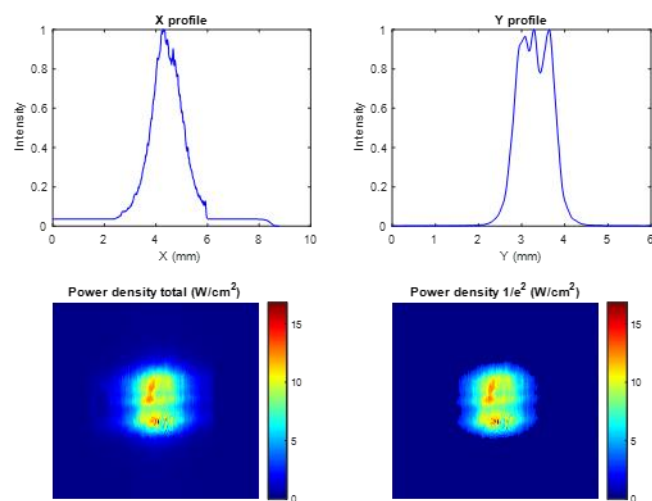


Figura 101: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 222,3 mW.

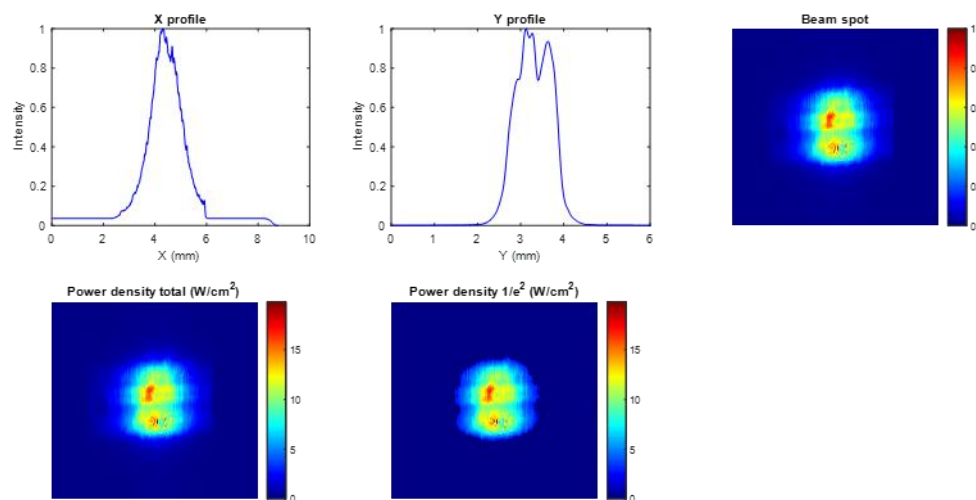


Figura 102: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 281,5 mW.

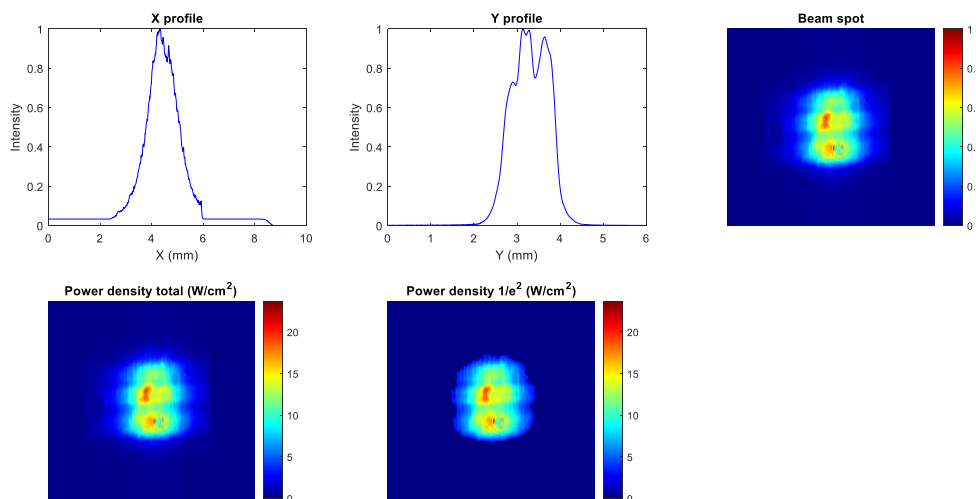


Figura 103: Imagem capturada pela câmera CCD do ponto do laser focalizado usando uma densidade de potência de 337,8 mW.

Por último, a densidade de potência do laser (DP_L) de 980 nm é avaliada por uma relação entre a potência de saída do laser (P_m) e a área coberta pelo feixe (A), conforme estabelecido pela equação:

$$DP_L = \frac{P}{A} \quad (19)$$

As unidades são definidas por W/cm^2 . Também é denotado como irradiância.

Logo, o erro da densidade de potência do laser de 980 nm (ΔDP_L) foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta DP_L = \sqrt{\left(\frac{\partial DP_L}{\partial P_L}\right)^2 \Delta P_L^2 + \left(\frac{\partial DP_L}{\partial A}\right)^2 \Delta A^2} \quad (20)$$

Sendo ΔA , o menor valor de área que a CCD consegue medir e A , a área obtida pelo feixe.

Os resultados obtidos são detalhados na Tabela 15 e Fig 104.

Tabela 15: Valores obtidos da densidade de potência do laser (DP_L) e sua incerteza (ΔDP_L).

P_L (W)	ΔP_L (W)	$A(\text{cm}^2)$	$\Delta A(\text{cm}^2)$	DP_L (W/cm^2)	ΔDP_L (W)
0,049	0,018	0,017	$4,16 \cdot 10^{-7}$	1,187	1,069
0,107	0,018	0,020	$4,16 \cdot 10^{-7}$	3,491	0,879
0,165	0,018	0,024	$4,16 \cdot 10^{-7}$	4,818	0,760
0,222	0,018	0,024	$4,16 \cdot 10^{-7}$	6,102	0,759
0,281	0,018	0,026	$4,16 \cdot 10^{-7}$	7,267	0,696
0,337	0,018	0,026	$4,16 \cdot 10^{-7}$	8,523	0,671

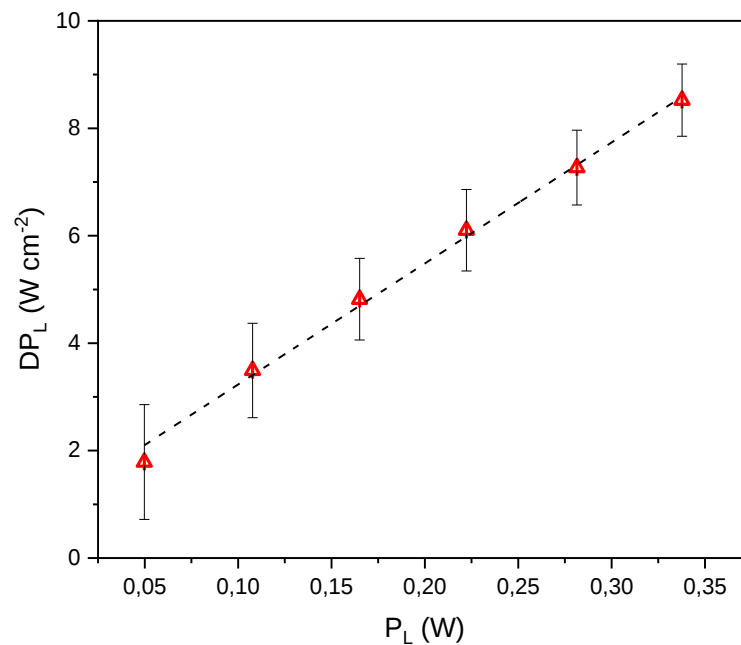


Figura 104: Relação entre a potência de saída do laser (P_L) e a densidade de potência do laser de 980 nm.